

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника”

Фізико-технічний факультет

Кафедра матеріалознавства і новітніх технологій

В.О. Коцюбинський

Фізика і хімія поверхні

Курс лекцій



м. Івано-Франківськ

2014

▶

ББК Г58я54

*Рекомендовано до друку Вченою радою Фізико-технічного інституту
ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника" (протокол №4 від 2 грудня 2014 року)*

Рецензенти:

Миرونюк Іван Федорович, завідувач кафедри органічної та аналітичної хімії

Природничого інституту ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»,
доктор хімічних наук, професор

Челядин Любомир Іванович, професор кафедри хімії

Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, доктор технічних наук

Коцюбинський В.О. Фізика і хімія поверхні. Курс лекцій : [Електронний ресурс] /

Володимир Олегович Коцюбинський / Фізико-технічний факультет; ДВНЗ "Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника". – Івано-Франківськ, 2014. – 194 с. —

Режим доступу : <http://lib.pu.if.ua/e-library.php>

Навчально-методичний посібник адаптований до програми навчання студентів спеціальності «Фізика» спеціалізації «Фізичне матеріалознавство». Основна увага приділяється поясненню фізичної суті комплексу явищ, що відбуваються на границі розділу фаз. Матеріал розділений на лекції, що містять стисло закінчену інформацію, повно та доступно розкриваючи суть окремих тем та питань. Мета спеціального курсу – ознайомити студентів з сучасними уявленнями про властивості поверхні твердих тіл, способами керування ними та методами дослідження поверхні. Завдання курсу – сформулювати в студентів розуміння про основні структурні, морфологічні та електронні характеристики поверхні твердого тіла, наслідки взаємодії поверхні з середовищем та вплив поверхні на властивості твердого тіла.

ББК Г58я54

© Коцюбинський В.О., 2014

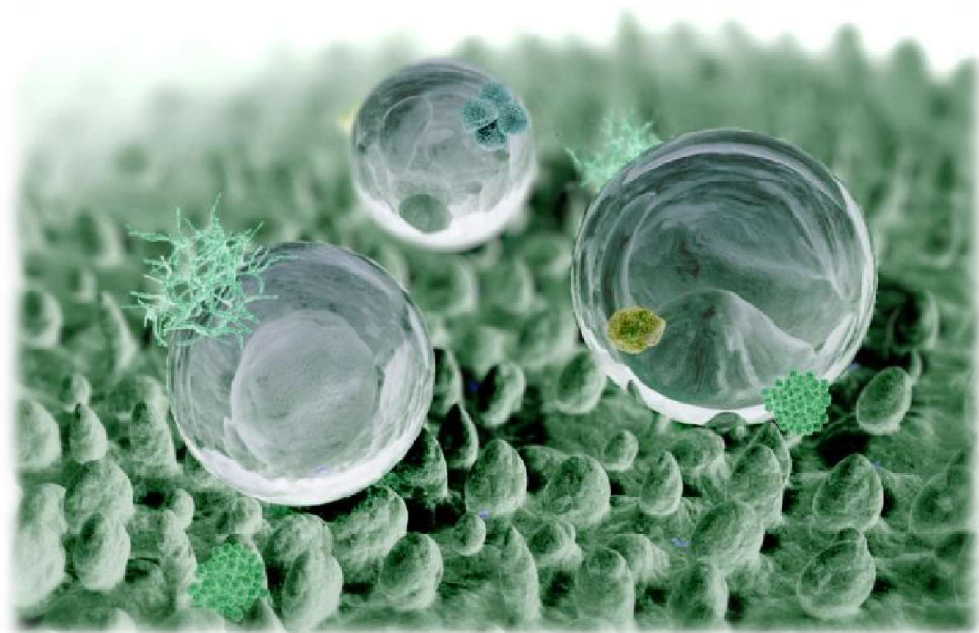
© Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, 2014



Лекція 1

Поверхня

1. Поверхня. Класифікація
2. Атомарно чиста поверхня
3. Ідеальна і реальна поверхні
4. Властивості поверхні
5. Атомна структура поверхневого шару
6. Неоднорідності поверхні
7. Структура і симетрія кристалів
8. Основні типи кристалічних ґраток
9. Кристалічні площини. Індокси Міллера
10. Фізичні неоднорідності поверхні
11. Хімічні неоднорідності поверхні
12. Індуковані неоднорідності поверхні



Поверхня. Класифікація

Поверхня – границя розділу між двома контактуючими середовищами

Поверхня твердого тіла - міжфазна границя твердого тіла з вакуумом, газом або рідиною

Розрізняють поверхні-

Вільну - формується у вакуумі і чиста від забруднень;

Покриту - на ній існує плівка адсорбата ;

Контактну - межу розділу між конденсованими середовищами



Для кожного з контактуючих середовищ можна виділити **приповерхневий шар**, в якому елементний склад, атомна і електронна структура, хімічний стан відрізняються від об'ємних.

Наслідок - зміна електронних, магнітних та хімічних властивостей речовини в приповерхневому шарі.

Товщина шару залежить як від фізичної природи контактуючих середовищ і від зовнішніх умов.

Метали – 0,1 нм

Напівпровідники – 1 мкм



Атомарно чиста поверхня

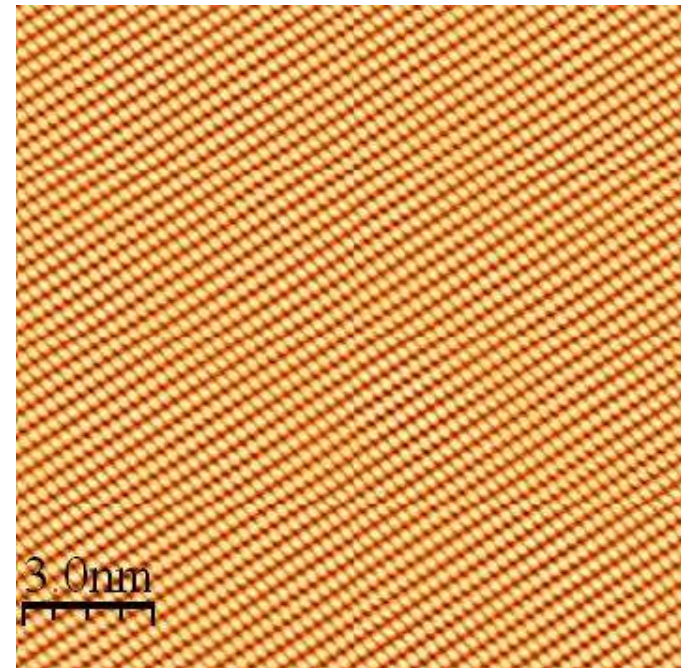
Атомарно чиста поверхня

на ній не міститься домішок, які не входять до складу твердого тіла, обмеженого даною поверхнею.

Атомарно чисту поверхню можна отримати тільки в надвисокому вакуумі (та й то не надовго).

Способи отримання атомарно чистої поверхні:

1. Скол (найтефективніший спосіб, але технічно важко реалізовується і трудомісткий).
2. Нагрівання (простий, але в багатьох випадках самий неефективний з існуючих).
3. Іонне бомбардування інертними газами (дуже ефективний спосіб, але порушує кристалічну структуру приповерхневого шару).
4. Хімічна обробка - напуск у вакуумну камеру хімічно-активних газів.



Ідеальна і реальна поверхні

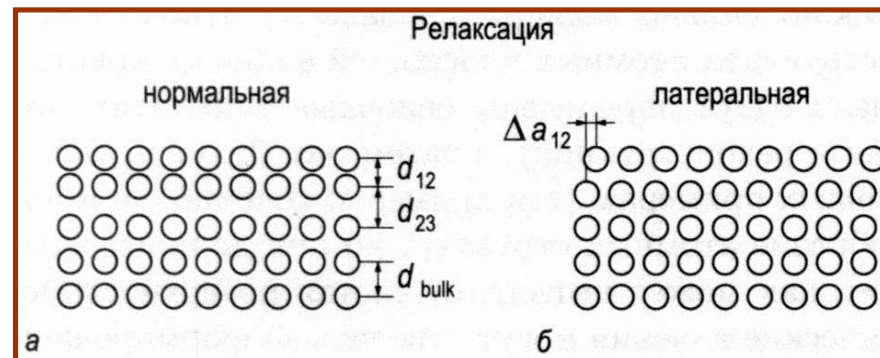
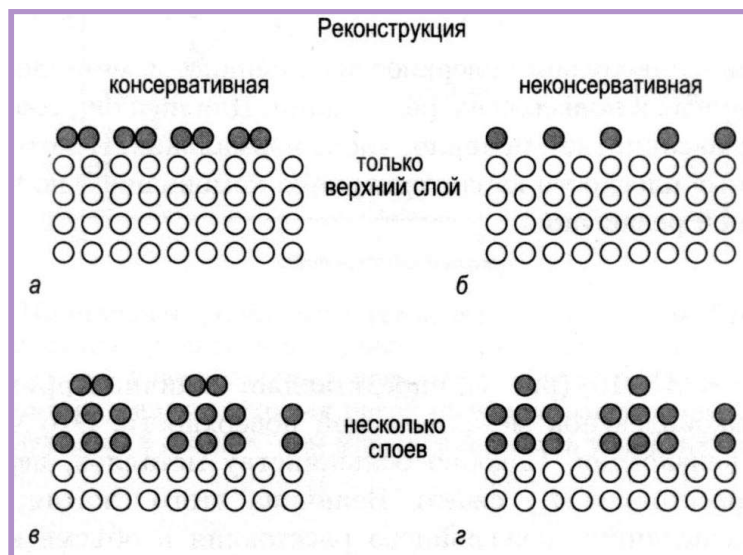
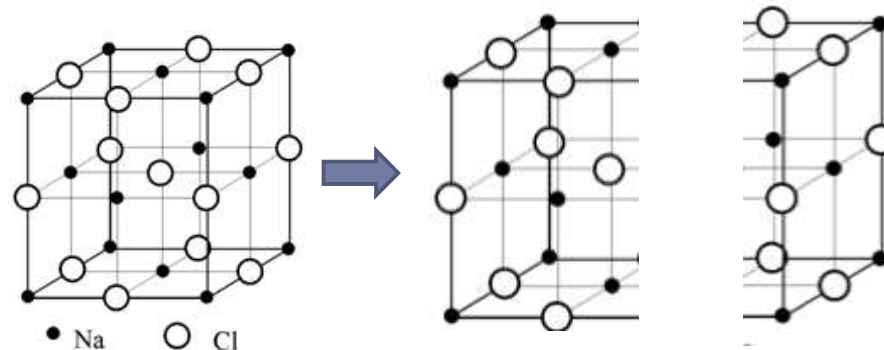
Ідеальна поверхня кристалу – розміщення атомів в приповерхневому шарі і об'ємі аналогічні

Реальна поверхня

Структура поверхні більшості кристалів напівпровідників модифікована порівняно з структурою в об'ємі кристала.

Основні типи модифікацій:
релаксація і реконструкція.

Якщо нескінченний кристал розколотий вздовж певної кристалографічної площини то внаслідок того, що атоми з одного боку відсутні, характер міжатомних сил на поверхні зміниться.



Властивості поверхні

Первинні - склад поверхні, її атомна та електронна структура, рух поверхневих атомів, природа і розподіл поверхневих дефектів, морфологія поверхні

Вторинні - електричні, магнітні, оптичні, адгезійні та каталітичні властивості, твердість.

Основна роль- методи аналізу поверхні на атомному і субатомному рівнях

М. Лауе (1914) – відкриття дифракції X-променів на кристалах,

А. Ейнштейн (1921) – відкриття закон фотоефекту,

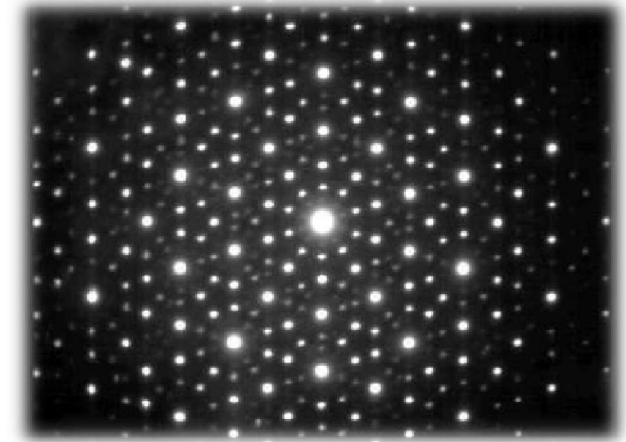
М. Зігбан (1924) – дослідження у галузі X-променевої спектроскопії,

О. Річардсон (1928) – дослідження термоелектронної емісії,

К. Девісон (1937) – відкриття явища дифракції електронів на кристалах, Р. Бінінг,

Г. Рорер (1986) – створення тунельного мікроскопа

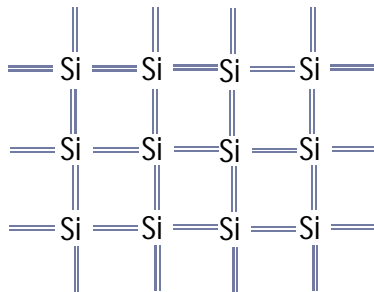
Гейм та Новоселов (2010) - графен



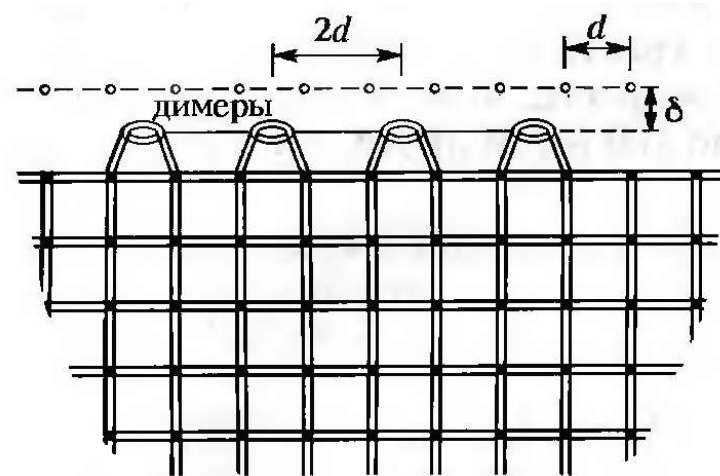
Атомна структура поверхневого шару

При формуванні *вільної поверхні* симетрія ґратки в приповерхневій області *різко* відрізняється від симетрії кристалу в об'ємі.

Відбувається зміна міжплощинні відстані біля поверхні на відстані 2-3 приповерхневих площин. Приповерхневі шари складаються з атомів (світлі кружки), які утворюють між собою зв'язки, формуючи *димери*.



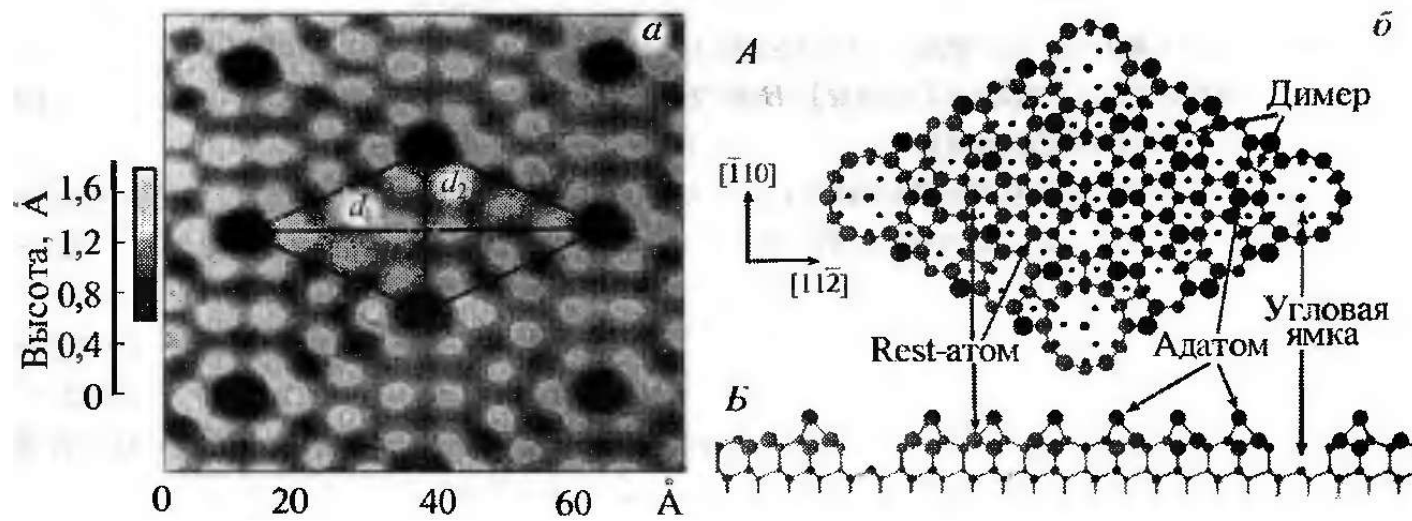
Ковалентний кристал кремнію
(двомірна модель)



Період решітки в приповерхневих шарах складає $2d$ (d – період ґратки в об'ємі), а міжплощинні відстані зменшуються на величину δ .



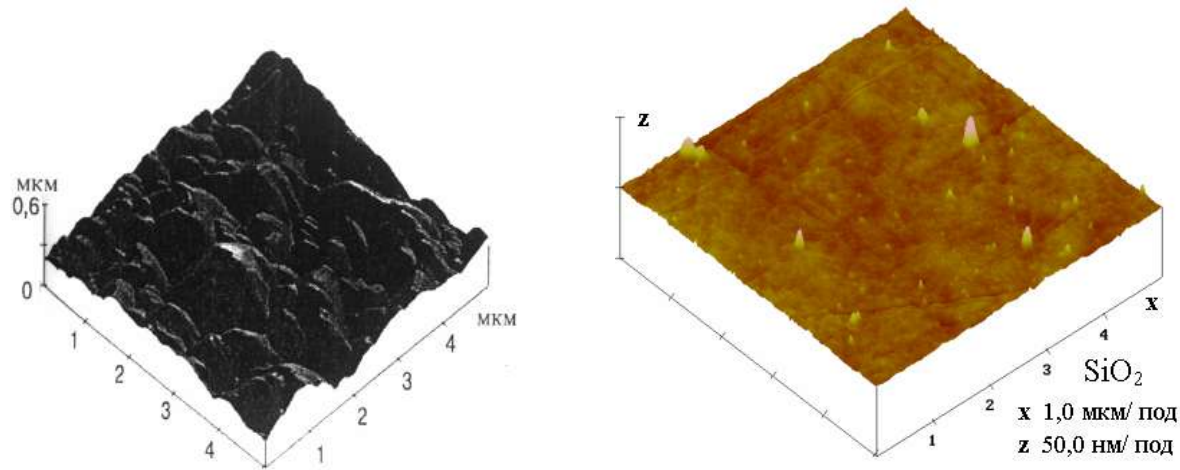
Атомна структура поверхневого шару



Зображення поверхні кремнію отримане за допомогою скануючого електронного мікроскопа

Неоднорідності поверхні

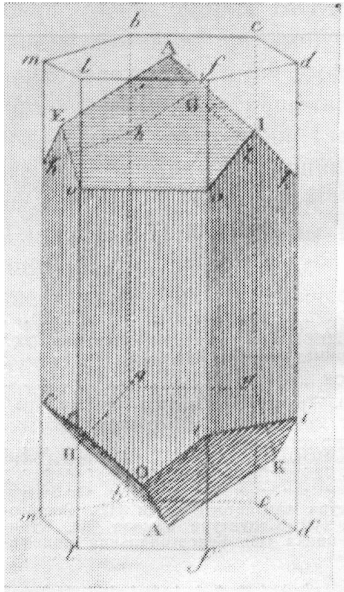
Фізична неоднорідність - мікронерівності поверхні різної природи (**морфологія поверхні**) і відхилення структури поверхні реальних кристалів від періодичності ідеального кристала, описуваного ґратками Браве.



Фрагменти рельєфів плівки сульфїду цинку на скляній підкладці (а) та плавленого кварцу SiO_2 (б), отримані методом атомно-силової мікроскопії

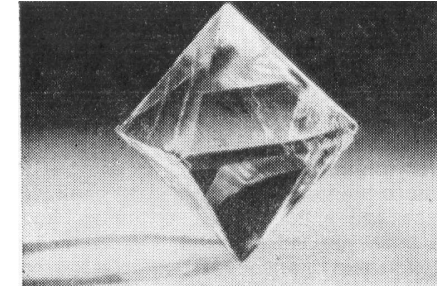


Структура і симетрія кристалів



Геометрично правильна зовнішня форма (подоба форм малих і великих кристалітів), анізотропія властивостей

17-19 століття - Роботи Стенона, Гаюї, Зібера - кристали складаються з окремих маленьких кристалітів.

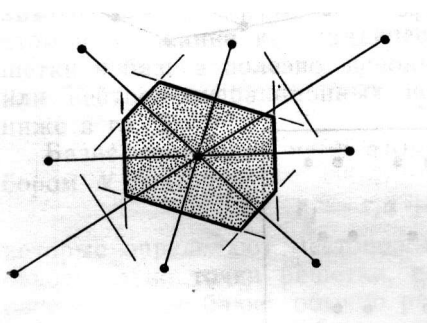


Кристал CaF_2 - октаедр

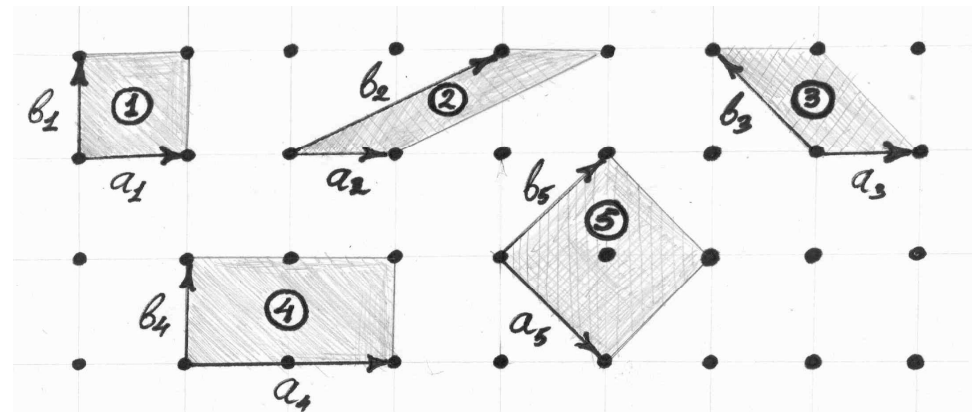
Трансляційна симетрія: $r' = r + n_1 a + n_2 b + n_3 c$

Вектори трансляцій. Примітивні вектори трансляцій

Зображення кристала, взяте з середньовічного трактату по мінералогії

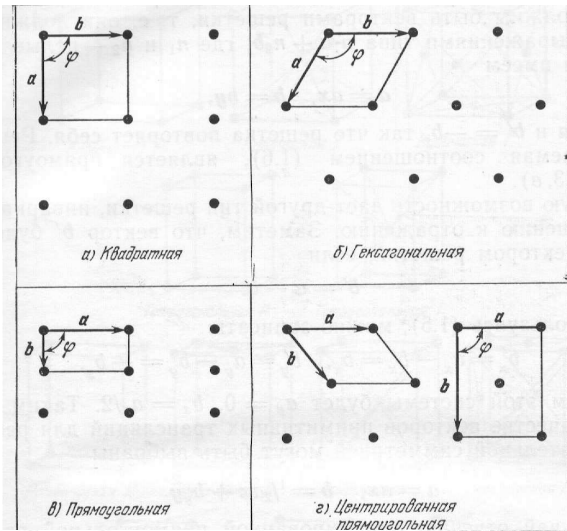


Примітивна комірка Вігнера-Зейтца



Примітивна комірка : елементарна комірка з мінімальним с об'ємом





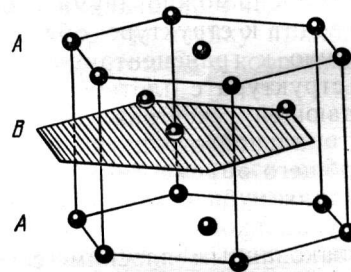
Пять двумерных решеток Браве

Решетка	Элементарная ячейка	Точечная группа симметрии
Косоугольная	Параллелограмм; $a \neq b, \varphi \neq 90^\circ$	2
Квадратная	Квадрат; $a = b, \varphi = 90^\circ$	$4mm$
Гексагональная	60°-ный ромб; $a = b, \varphi = 120^\circ$	$6mm$
Примитивная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b, \varphi = 90^\circ$	$2mm$
Центрированная прямоугольная	Прямоугольник; $a \neq b, \varphi = 90^\circ$	$2mm$

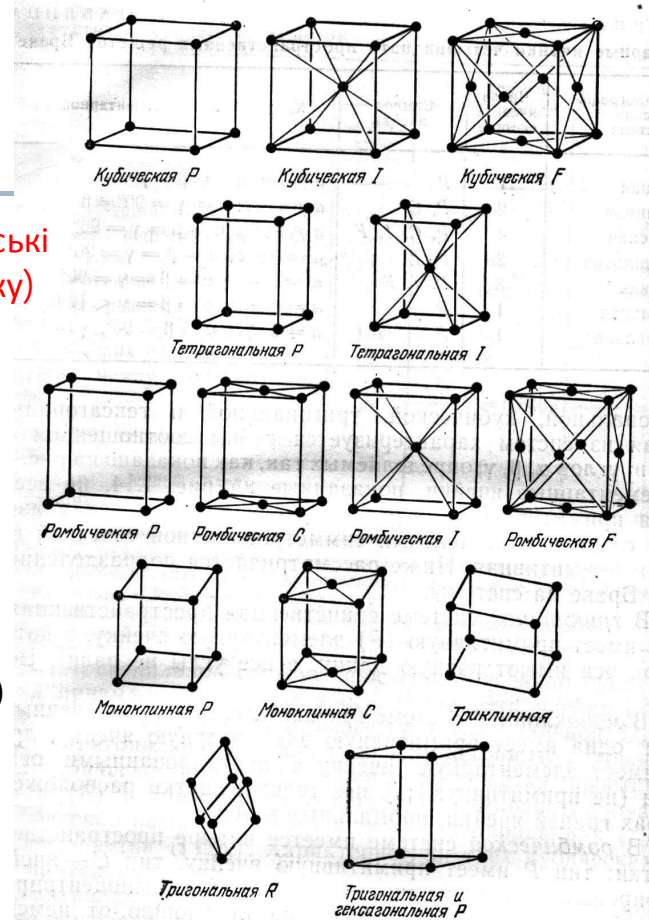
Обозначение mm указывает на наличие двух плоскостей зеркального отражения (в проекции — прямых линий).

Основные типы кристаллических решеток

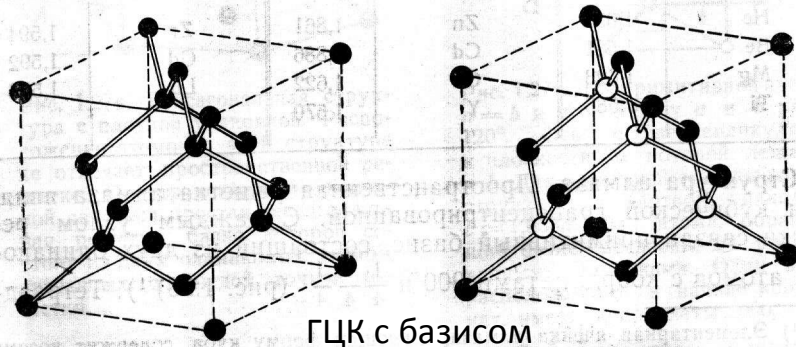
Точечные группы симметрии, Федоровские группы (230 в 3-х мерном случае)



Гексагональная решетка (графит, GaN)



Кремний, полупроводники класса A^3B^5, A^2B^6



Элементарные ячейки четырнадцати пространственных решеток Браве

Кристаллографическая система	Число ячеек в системе	Символ ячейки	Характеристики элементарной ячейки
Триклинная	1	P	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Моноклинная	2	P, C	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ромбическая	4	P, C, I, F	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тетрагональная	2	P, I	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Кубическая	3	P, I, F	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Тригональная	1	R	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Гексагональная	1	P	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

Решітка + Базис = Кристалічна структура

Кристалічні площини. Індекси Міллера

Базис може містити від одного атома (прості кристали) до сотень атомів (складні молекулярні сполуки, кристали білка).

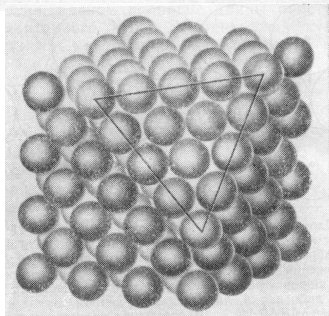
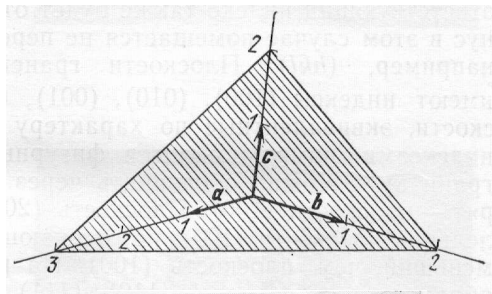
Точкові групи симетрії:

обертання

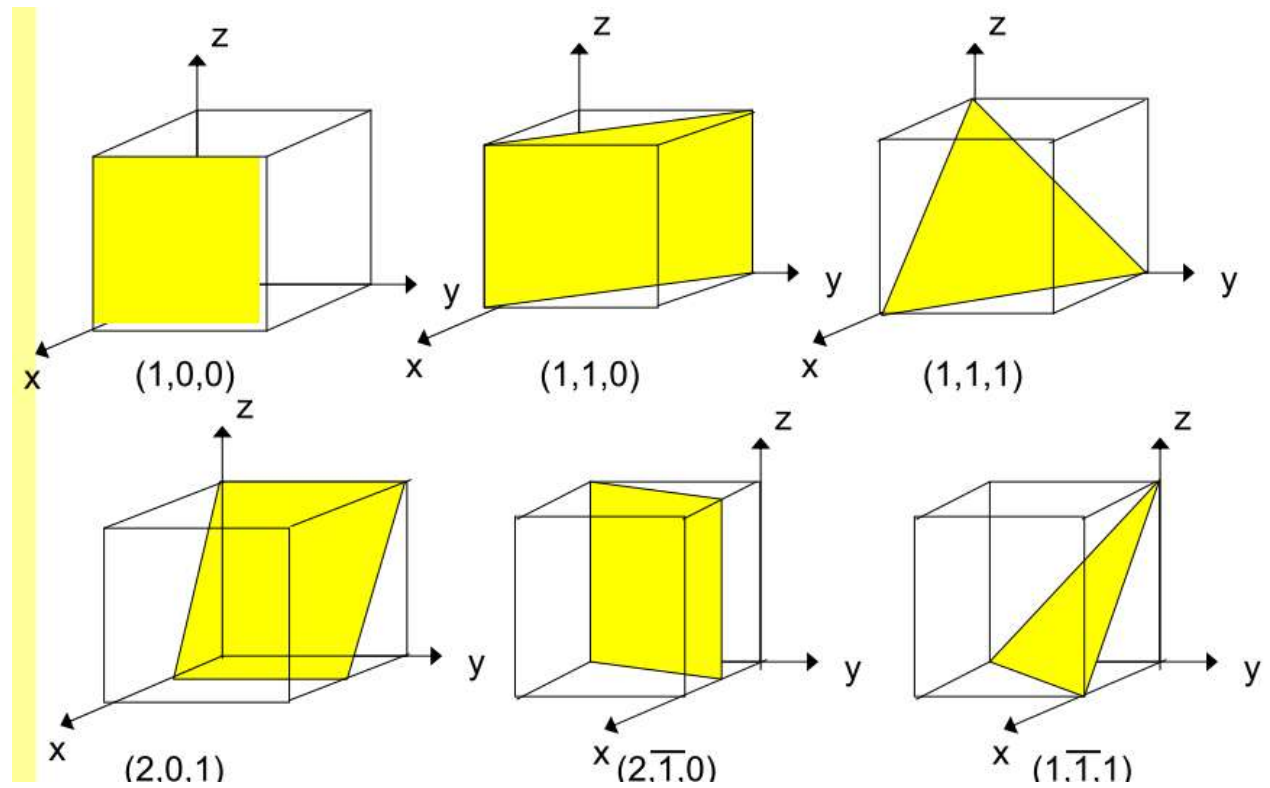
інверсія

обертання зі зміщенням

комбінації цих перетворень



Вигляд площини (111) кремнію



Фізичні неоднорідності поверхні

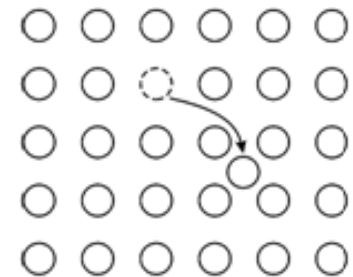
Для опису фізичної неоднорідності поверхні користуються поняттями **дефектів і дислокацій**.

Типи дефектів кристалів :

Нульмірні – утворені надлишковими або впровадженими атомами

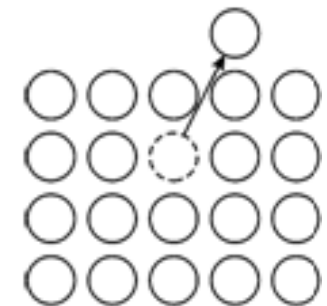
Атоми ґратки з енергією, достатньою для виходу з вузла переміщуються по кристалу.

Сукупність атома в міжвузля і вакансії називається дефектом по Френкелю (пара Френкеля). Вакансія та міжвузольний атом пов'язані пружними силами.



Дефекти, утворені відсутніми атомами або вакансіями (дефекти Шоткі)

Точкові дефекти по Шоткі формуються в кристалах з щільною упаковкою, де утворення міжвузельних атомів утруднене або енергетично не вигідно. Деякі атоми з приповерхневого шару в результаті теплового руху можуть вийти з кристала на поверхню. Вакансія у звільненому вузлі може мігрувати в об'єм кристалу.



Утворення **дефектів по Шоткі** зменшує густину кристала, оскільки зростає його об'єм при постійній масі, При утворенні **дефектів Френкеля** густина не змінюється, оскільки об'єм кристалу сталий



Фізичні неоднорідності поверхні

Одномірні дефекти

Дислокації - порушення регулярності ґратки, що представляють собою лінійні спотворення типу обриву або зсуву атомних шарів, які порушують правильність їхнього чергування.

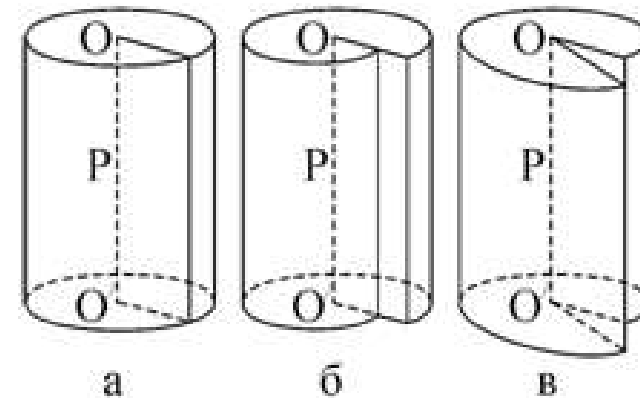
Поперечні розміри лінійного дефекту не перевищують одного або декількох міжатомних відстаней, а довжина може досягати розмірів кристала.

Поняття про дислокацію було введено в 40-ті роки ХХ ст. Френкелем і Тейлором для пояснення механізму процесу пластичної деформації.

Типи дислокацій –

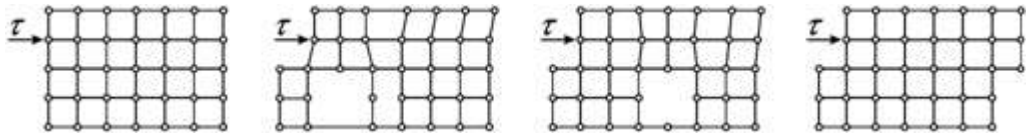
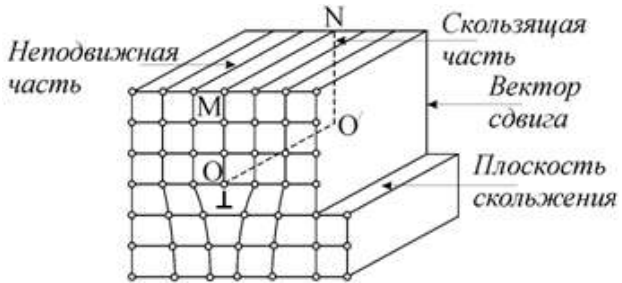
1. Дислокація неоднорідності
2. Крайова або лінійна дислокація.
3. Гвинтова.

Лінійну дислокацію можна розглянути на прикладі однорідного ізотропного (наприклад, гумового) пружного циліндра

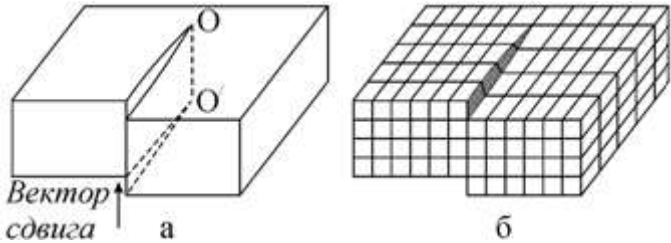


Розріжемо циліндр уздовж площини Р, змістимо краї і склеїмо.
Лінія OO' - дислокація.

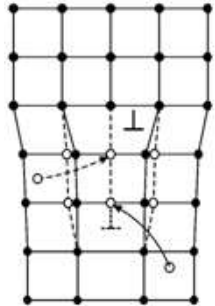
Фізичні неоднорідності поверхні



Краєва дислокація, що виникла в результаті зсуву і її рух

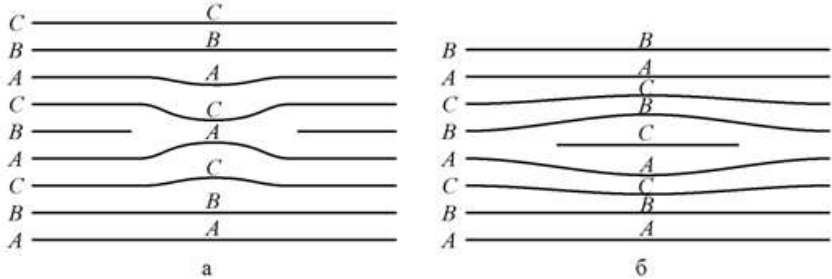


Гвинтова дислокація



Дислокація невідповідності

Дефекти упаковки



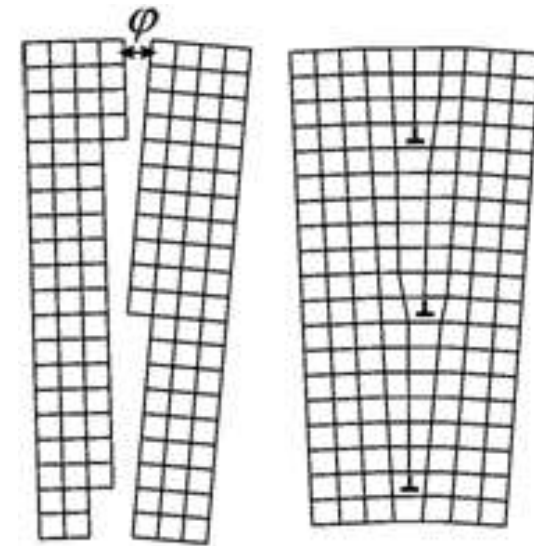
Фізичні неоднорідності поверхні

Полікристали складаються з великого числа дрібних монокристалів, які називають **зернами**.

Зерна розділені деякими зонами переходу – **границями зерен**.

Границя зерна являє собою поверхню між двома монокристаллами різної орієнтації, які примикають один до одного, тобто перехід від одного монокристала до іншого.

Бюргерс припустив, що границі зерен з малим кутом разорієнтації складаються з сукупності дислокацій



Якщо кути разорієнтації сусідніх зерен кристалічної ґратки невеликі (5 - 10 градусів), то межі називають малокутовими границями. Вони присутні як між зернами полікристала, так і в монокристалах.

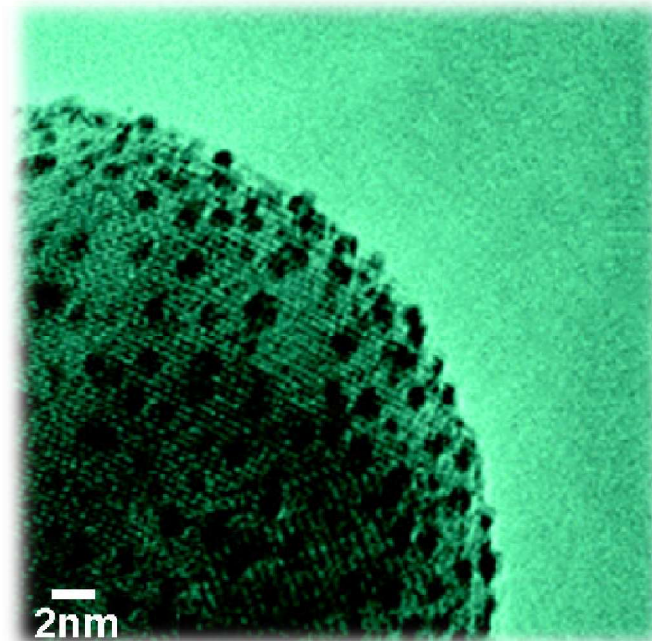


Хімічні неоднорідності поверхні

Хімічна неоднорідність - дефекти, обумовлені присутністю в ґратках сторонніх атомів. Включення сторонніх атомів може бути навмисним (допування) або випадковим.

Навіть у малих кількостях сторонні атоми на поверхні твердого тіла можуть служити «активними центрами», впливаючи на процеси адсорбції і каталізу.

Проблема отримання хімічно однорідної поверхні складніша за отримання чистих матеріалів. Присутність 10^{-6} % домішки в 1 см^3 зразка дає 20 моношарів чужорідних атомів на поверхні.



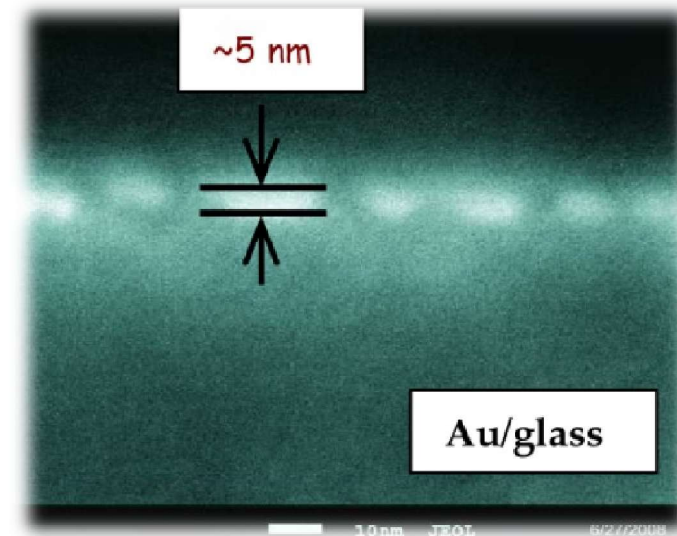
Індуковані неоднорідності поверхні

Індукована неоднорідність - викликається процесами адсорбції при покритті поверхні шаром адсорбованих атомів з навколишнього середовища.

Якщо припустити, що тиск газу над поверхнею складає 10^{-4} Па, коефіцієнт конденсації (ймовірність «прилипання») рівний 1, а число місць, доступних для адсорбції у разі утворення моноатомного шару рівне, наприклад, $1,5 \cdot 10^{15}$ на 1 cm^2 (для N_2 на W), то моноатомний шар чужорідних атомів утворився б на поверхні протягом 1 с.

При тиску 10^{-7} Па для утворення моношару потрібно 1000 с.

Адсорбовані шари (індукована неоднорідність) визначають взаємодію процесів взаємодії між середовищем і твердим тілом та електричні і оптичні поверхні твердих тіл.



Лекція 2

Дисперсні системи

1. Дисперсні системи
2. Характеристики дисперсних систем
3. Пористість
4. Ліофільні та ліофобні системи
5. Поверхнева енергія
6. Поверхневий натяг
7. Змочування та розтікання
8. Гідрофобні матеріали
9. Розклинюючий тиск
10. Стани Кассі та Венцеля
11. Тиск під викривленою поверхнею
12. Капілярність



Дисперсні системи

Дисперсною називають систему, в якій одна речовина (дисперсна фаза) розподілена в іншій (дисперсійному середовищі), причому між ними існує межа розділу фаз

Дисперсні системи складаються як мінімум із двох компонентів

Класифікація дисперсних систем

За відмінностями в агрегатному стані дисперсної фази і дисперсійного середовища

Позначення	Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Назва і приклад
Г/Г	Газоподібна	Газоподібне	Дисперсна система не утворюється
Р/Г	Рідка	Газоподібне	Аерозолі: тумани, хмари
Т/Г	Тверда	Газоподібне	Аерозолі (пил, дим), порошки
Г/Р	Газоподібна	Рідке	Газові емульсії і піни
Р/Р	Рідка	Рідке	Емульсії: нафта, крем, молоко
Т/Р	Тверда	Рідке	Суспензії і золі: пульпа, колоїд, паста
Г/Т	Газоподібна	Тверде	Пористі тіла
Р/Т	Рідка	Тверде	Капілярні системи: рідини в пористих тілах, ґрунт
Т/Т	Тверда	Тверде	Тверді гетерогенні системи: сплави, композити



Характеристики дисперсних систем

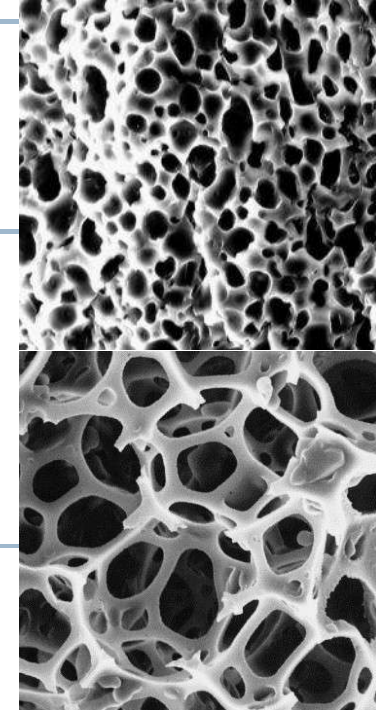
Характеристики дисперсних систем

Дисперсність - величина, обернена до мінімальному розміру елемента дисперсної фази d

$$D = \frac{1}{d}$$

Ступінь дисперсності дисперсної фази величина рівна мінімальному розміру елемента дисперсної фази d

1. Грубодисперсні системи $d > 100$ нм
2. Колоїдно-дисперсні системи $d = 1 - 100$ нм
3. Молекулярно-іонні системи : $d < 1$ нм



Питома площа поверхні

$$S_0 = \sum \frac{S}{m} \quad S_0 = \sum \frac{S}{V \cdot \rho} = \frac{D'}{\rho}$$

m - маса частинок дисперсної фази

Питома поверхня активного вугілля становить 500-1500 м²/г, силікагелів - до 800 м²/г,

Кривизна поверхні

$$H = \frac{1}{2} \frac{dS}{dV}$$

Для частинки неправильної форми: $H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$

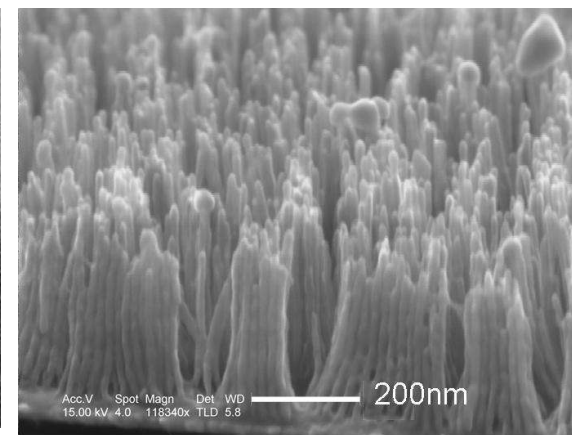
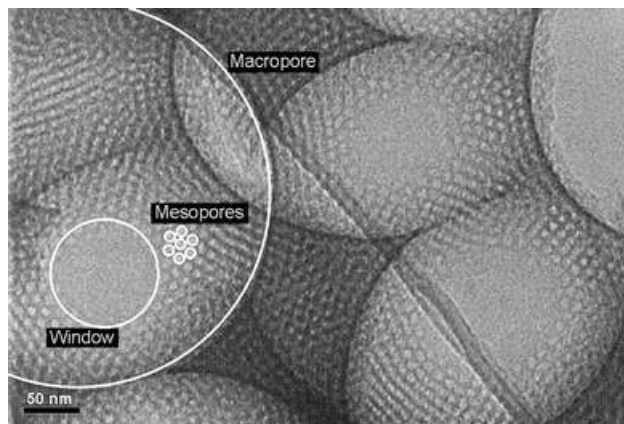
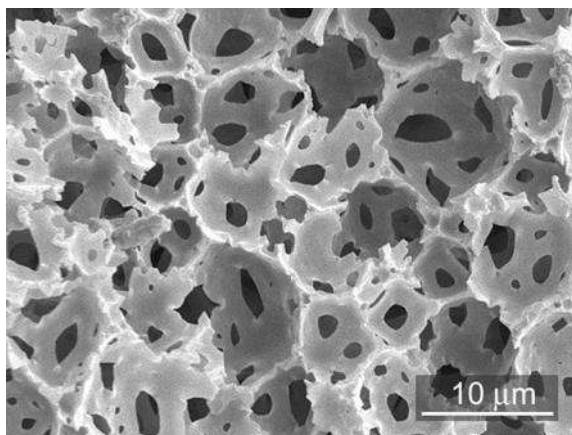
де r_1 і r_2 - радіуси кривизни поверхонь при проходженні через поверхню і нормаль до неї в даній точці двох перпендикулярних площин





Мікропористі
Мезопористі
Макропористі

Розмір пор
менше 2 нм
2-200 нм
більше 200 нм



Ліофільні та ліофобні системи

Ліофільні та ліофобні системи

Ліофобні системи – системи, в яких дисперсна фаза не взаємодіє з дисперсійним середовищем і не розчиняється в ньому. Вільна енергія Гельмгольца ліофобних систем $\Delta F > 0$.

Диспергування здійснюється або за рахунок зовнішньої роботи, або за рахунок енергії хімічних реакцій і характеризуються **високим** значенням поверхневого натягу на межі розділу фаз, що відповідає малому значенню енергії сольватації.

Ліофільні системи – системи, в яких дисперсна фаза взаємодіє з дисперсійним середовищем і за певних умов здатна в ній розчинитися, характеризуються **малим** значенням поверхневого натягу на межі розділу фаз. Вільна енергія Гельмгольца $\Delta F < 0$

Перебіг **самовільного процесу** в неізольованій системі можливий лише в напрямку, при якому за умов $T=const, P=const$ **зменшується енергія Гібса** і за умов $T=const, V=const$ **зменшується енергія Гельмгольца**, тобто $\Delta G < 0$ і $\Delta F < 0$.

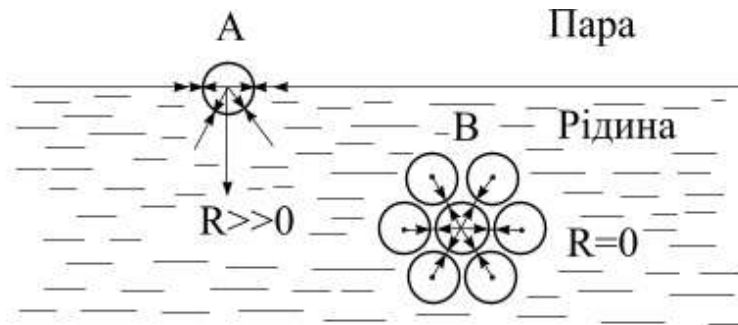
Якщо $\Delta G > 0$ і $\Delta F > 0$ - зміна стану системи відбувається тільки при виконанні зовнішньої роботи.

Якщо ΔG і ΔF дорівнюють нулю, то система перебуває у рівновазі.

Зміна вільної енергії Гібса визначає оборотність процесу



Поверхнева енергія

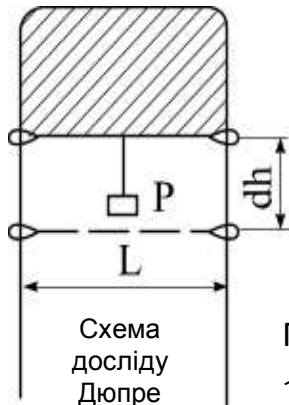


Молекулярні сили, які діють на молекули у поверхневому шарі та в об'ємі рідини (R – рівнодіюча сил молекулярної взаємодії)

Поверхневі молекули володіють надлишковою енергією, яка може перетворюватись в роботу, що витрачається на переміщення молекул з поверхні розділу фаз у глибину.

Цю додаткову енергію називають **поверхневою енергією**

Вільна поверхнева енергія – робота, яку необхідно надати молекулі для переміщення її з поверхні поділу фаз у глибину



$$A = P \cdot dh \implies \sigma = \frac{P}{2L} \quad \text{поверхневий натяг}$$

$$dE_s = \sigma dS = 2\sigma L dh$$

Для твердого тіла поверхневий натяг рівний **роботі**, що витрачається на **утворення одиниці площі поверхні**

Процес утворення поверхні

1. тверде тіло або рідина діляться на частини з утворенням нової поверхні, при цьому атоми поверхні фіксуються в тих положеннях, які вони займали, знаходячись в об'ємній фазі
2. перегрупування атомів і переміщення в кінцеві рівноважні положення



Поверхневий натяг

Коефіцієнт поверхневого натягу (σ) залежить від:

- 1) роду речовини $\left(\sigma_{\text{спирту}} = 22 \frac{\text{мН}}{\text{м}}, \sigma_{\text{ртуті}} = 480 \frac{\text{мН}}{\text{м}} \right)$;
- 2) температури (при підвищенні — зменшується; при критичній температурі = 0) $\left(\sigma_{\text{води, 0°C}} = 76 \frac{\text{мН}}{\text{м}}, \sigma_{\text{води, 100°C}} = 59 \frac{\text{мН}}{\text{м}} \right)$;
- 3) домішок $\left(\sigma_{\text{мильн. розчину}} = 40 \frac{\text{мН}}{\text{м}}, \sigma_{\text{розч. цукру}} = 80 \frac{\text{мН}}{\text{м}} \right)$

Способи визначення коефіцієнта поверхневого натягу

1. Метод рамки



$$\sigma = \frac{F_1 - F_2}{2l}$$

(F_1 — до відриву,
 F_2 — після відриву)
($2l$, бо плівка має дві поверхні)

2. Метод крапель



$$\sigma = \frac{mg}{2\pi N}$$

$m = m_1 N$,
(N — число крапель,
 r — радіус шийки краплі,
що дорівнює внутрішньому радіусу капіляра).

З підвищенням температури поверхневий натяг зменшується, оскільки послаблюється зв'язок між частинками.

При критичній температурі $T_{\text{кр}}$ поверхневий натяг дорівнюватиме нулю.

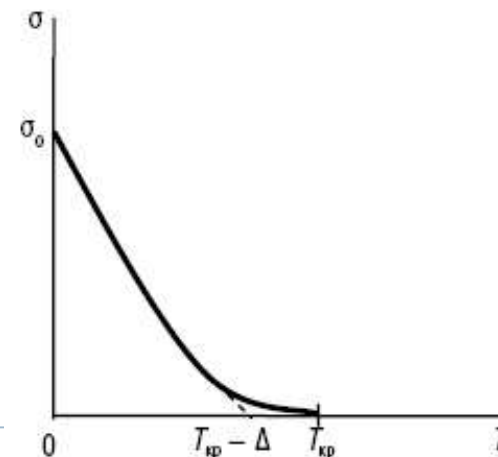
$$\sigma_T = \beta (T_{\text{кр}} - \Delta - T) \sigma_0$$

β - коефіцієнт пропорційності;

Δ - поправка (6°);

$T_{\text{кр}}$ та T - температура критична та дослідів;

σ_0 та σ_T - поверхневий натяг при початковій температурі та при температурі дослідів.

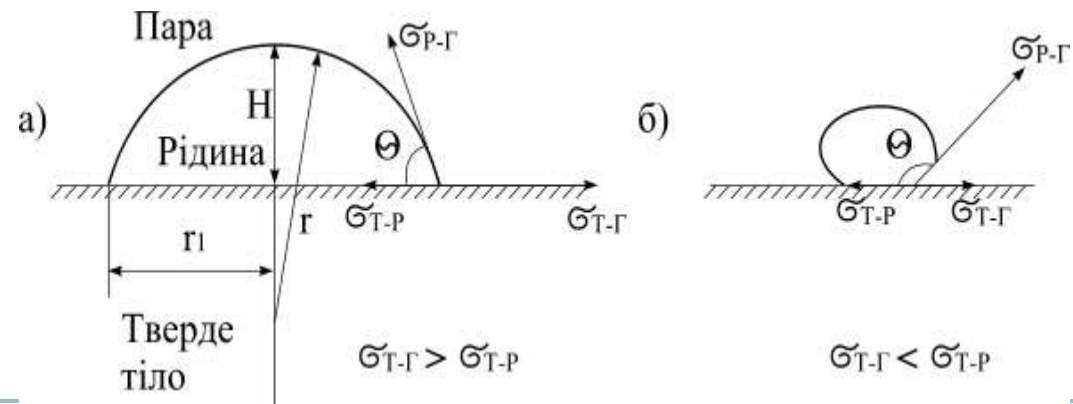


Змочування та розтікання

Якщо на поверхню твердого тіла нанести краплину рідини, то з'являться **три** поверхні поділу фаз: між рідиною і твердим тілом, рідиною і парою (повітрям) і твердим тілом і парою

$$\sigma_{P-T}, \sigma_{P-G}, \sigma_{T-G}$$

Крапля рідини на поверхні твердого тіла - кульовий сегмент з висотою H , радіусом кривизни r і радіусом кола трьохфазного контакту (периметр змочування) r_1 .



Лінія перетину усіх трьох поверхонь поділу називається **лінією змочування**. Замкнута лінія змочування утворює периметр змочування.

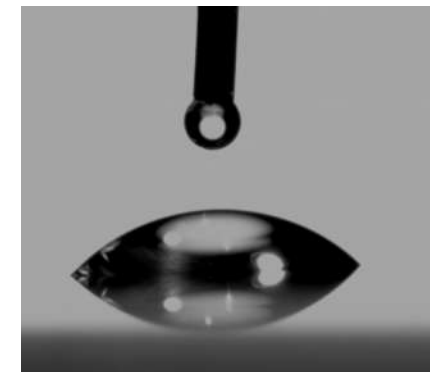
Крайовий кут змочування θ - кут між поверхнями рідина-пара і тверде тіло-рідина



$$\sigma_{T-L} = \sigma_{T-P} + \sigma_{P-L} \cos \theta_0$$

рівняння Юнга

$$\cos \theta_0 = \frac{\sigma_{D-\tilde{A}} - \sigma_{D-D}}{\sigma_{D-\tilde{A}}}$$



Гідрофобні матеріали

Гідрофобні - матеріали і покриття, кут змочування яких водою перевищує 90° .

Особливість - нестійкість тонких змочуючих водних шарів на гідрофобній поверхні.

Гідрофобність визначається властивостями приповерхневого шару завтовшки в декілька нанометрів.

Властивості, що зумовлюють перспективи до застосування –

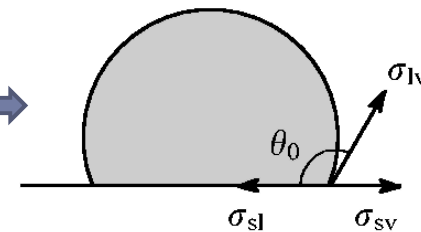
водонепроникність, стійкість до корозії, стійкість до неорганічних і органічних забруднень, зменшення тертя потоку рідини.

$$\cos \theta_0 = \frac{\sigma_{\partial-\bar{A}} - \sigma_{\partial-B}}{\sigma_{D-\bar{A}}} < 0 \implies \sigma_{\partial-\bar{A}} < \sigma_{\partial-B}$$

Треба враховувати присутність на поверхні твердого тіла адсорбційної плівки рідини, що знаходиться в рівновазі з краплею і паром.

Гідрофобність можна спостерігати лише на твердих поверхнях з низькими значеннями $\sigma_{\partial-\bar{A}}$

Ідеально гладка поверхня, найпростіша модель

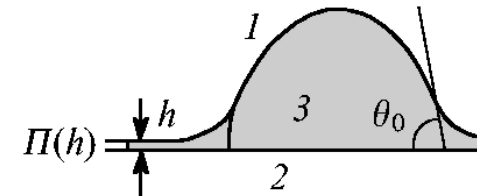


Крапля води на гладкому гідрофобному покритті

Гідрофобні матеріали. Розклинюючий тиск

Підхід до опису змочування гладкої однорідної поверхні Дерягина і Фрумкіна

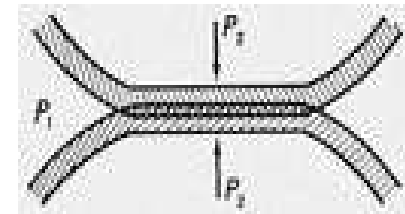
Теорія змочування пов'язує крайовий кут та ізотерму розклинюючого тиску $\Pi(h)$, який характеризує залежність сил взаємодії фаз 1 і 2, що обмежують адсорбційну плівку рідини від її товщини h



Крапля води на гладкому гідрофобному покритті при наявності адсорбційної плівки

Розклинюючий тиск – термодинамічний параметр, що характеризує тонкий шар (плівку) рідини або газу в проміжку між поверхнями тіл

В умовах рівноваги системи розклинюючий тиск $\Pi = P_2 - P_1$, де P_2 - нормальний тиск на плівку з боку розділених нею тіл, P_1 - тиск в об'ємі рідини (газу), з якої утворилася плівка



Розклинюючий тиск має позитивне значення ($\Pi > 0$) - плівка стійка
Розклинюючий тиск має негативне значення ($\Pi < 0$) - плівка нестійка

$$\Pi_D = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{T,V,A}$$

Розклинюючий тиск обумовлений сукупною дією сил різної природи:

електростатичних, сил пружного опору адсорбційно-сольватних шарів, сил міжмолекулярної взаємодії.

Розклинюючий тиск залежить від товщини плівки, складу, властивостей взаємодіючих фаз, температури

Позитивний розклинюючий тиск перешкоджає потоншенню плівки під дією зовнішніх сил і перешкоджає когезії та адгезії



Гідрофобні матеріали

Експериментальні дані про величини кутів змочування на гладких поверхнях

за рахунок варіювання хімічного складу поверхневого шару можна лише обмежено збільшувати гідрофобність - типові значення крайових кутів на гладких поверхнях об'ємних матеріалів складають 100-110 °. При наявності спеціальних моношарових покриттів - 118 -120 °

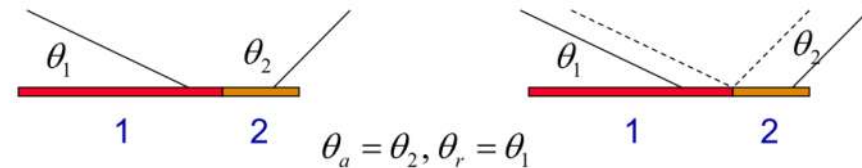
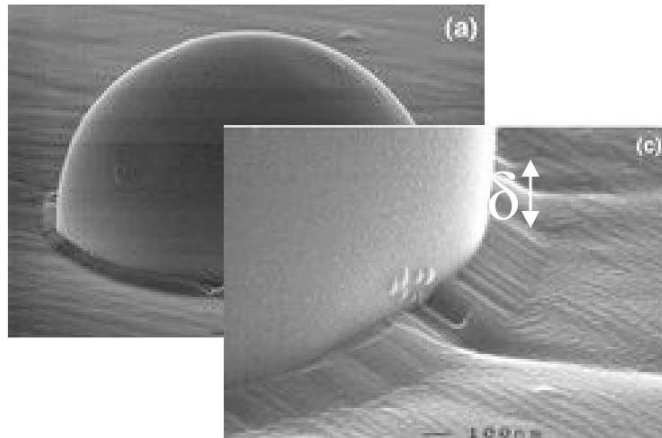
Для розрахунку ефективних крайових кутів на реальних поверхнях слід враховувати хімічну гетерогенність поверхні (співвідношення Кассі)

$$\cos \theta = \sum f_i \cos \theta_i$$

f_i - частка площі гладких ділянок і-ого типу на поверхні досліджуваного матеріалу, що характеризуються крайовим кутом θ_i .

Висновок

кут змочування гладкої гетерогенної поверхні залежить від співвідношення площ ділянок різного хімічного складу.



Гідрофобні матеріали. Стани Кассі та Венцеля

На гладкій на гетерогенній поверхні з глибокими порами можливі два типи рівноваги краплі рідини :

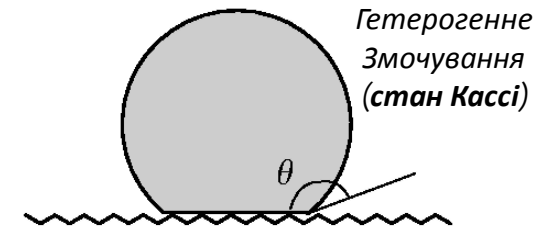
-пори не заповнені рідиною (рідина в порах межує з повітряно-паровою фазою)

$$\cos \theta = f_1 (\cos \theta_0 + 1) - 1$$

(Кассі та Бакстер)

f_1 - частка площі поверхні що припадає на тверде тіло крайовий кут для якого θ_0 .

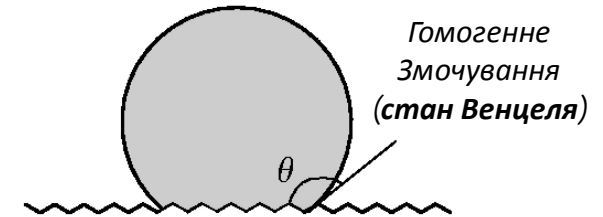
Змочування поверхні пор немає – крайовий кут для них 180° .



- пори заповнені рідиною.

$$\cos \theta = f_1 (\cos \theta_0 - 1) + 1$$

Змочування поверхні пор повне – крайовий кут для них 0° .



Крайовий кут на шорсткій поверхні в режимі гомогенного змочування

$$\cos \theta = \frac{S}{S_0} \cos \theta_0 = r \cos \theta_0$$

r - коефіцієнт шорсткості поверхні, відношення істинної площі поверхні S до геометричної S_0 .
(Співвідношення Венцеля)

Справедливо за умови малості висот виступів поверхні і відстаней між ними в порівнянні з капілярною сталою рідини

$\Delta\rho$ - різниця густин рідини і пари, g - прискорення вільного падіння

$$a = \left(\frac{2\sigma_{PT}}{\Delta\rho g} \right)^{0.5}$$



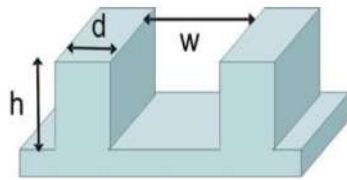
Висновок : на шорсткій поверхні в гомогенному режимі змочування крайовий кут росте

Гідрофобні матеріали

Крайовий кут на шорсткій поверхні в режимі гомогенного змочування

$$\cos \theta = f r \cos \theta_0 + f - 1$$

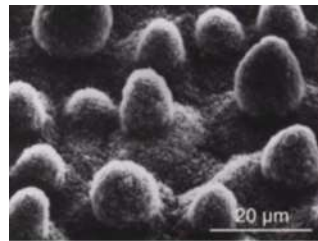
f - частка проекції змоченої площі поверхні твердого тіла



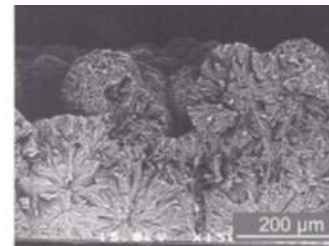
Для реалізації стійкого стану Кассі треба збільшувати h і зменшувати w



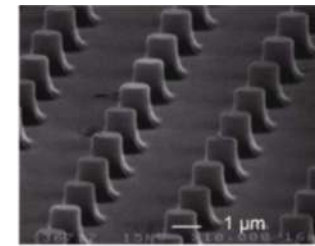
Листок лотоса



Той самий листок лотоса



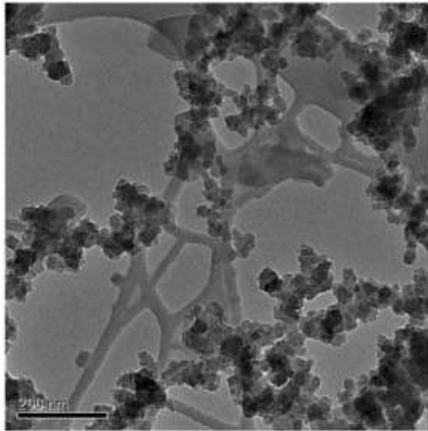
Віск



Мікроструктура



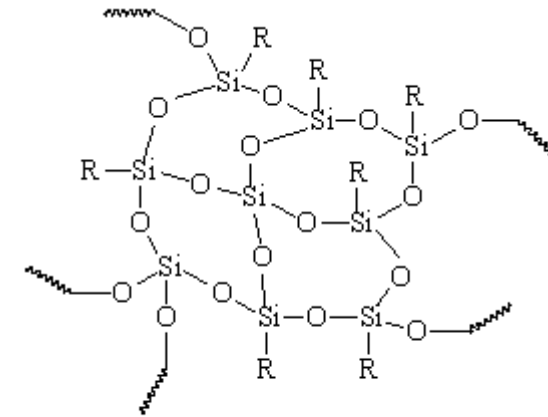
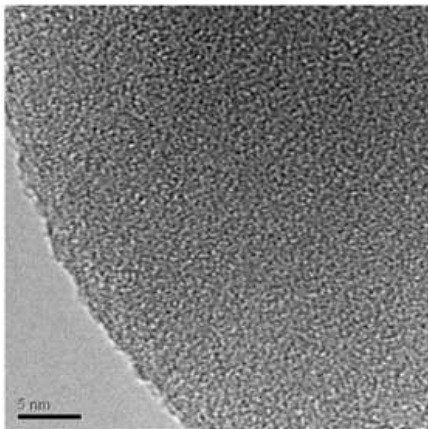
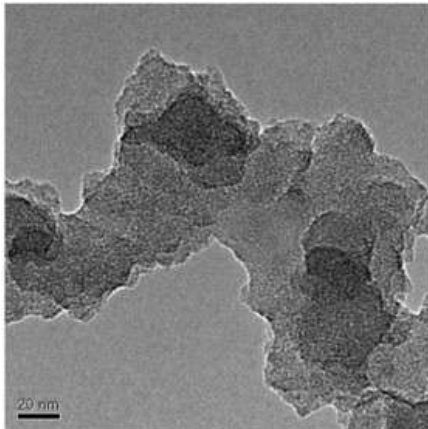
Гідрофобні матеріали



Електронно-мікроскопічні зображення сажі,
утвореної при спалюванні силіконової гуми



Мезопориста сітка,
розмір частинок близько 50 нм,
розмір агломератів 200 нм
Відстань між ними 400 нм



R = Me, OH, H.

[R. L. Vander Wal, J.H. Fujiyama-Novak](#)

Leading fire signatures of spacecraft materials: Light gases,
condensables, and particulates // [Fire Safety Journal](#)

[V. 46, I. 8, 2011, pp.506–519](#)

Тиск під викривленою поверхнею

Поверхневий натяг призводить до появи додаткового тиску під викривленою поверхнею рідини

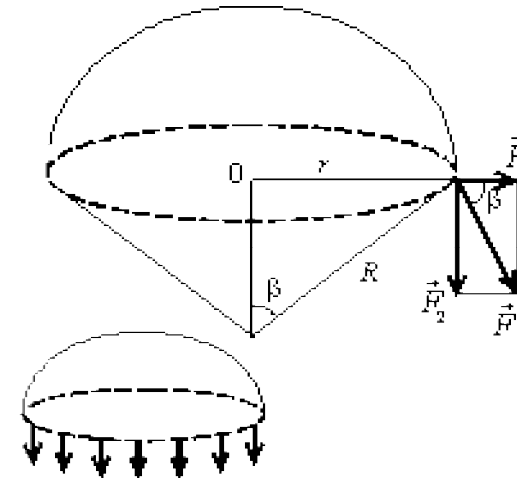
$$F = \sigma \Delta \ell$$

$$F_2 = F \sin \beta = \sigma \frac{r}{R} \Delta \ell$$

$$\sum F_2 = \sum \sigma \frac{r}{R} \Delta \ell = \sigma \frac{r}{R} \sum \Delta \ell = \sigma \frac{r}{R} \cdot 2\pi r = 2\pi \sigma \frac{r^2}{R}$$

$$P_{\pi} = \frac{\sum F_2}{\pi r^2} = \frac{2\sigma}{R} \quad P_{\pi} = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Рівняння Лапласа}$$

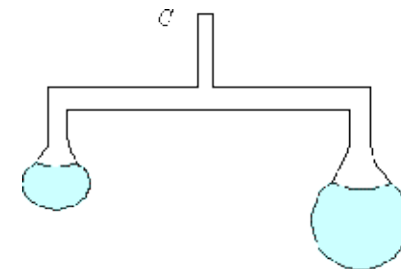
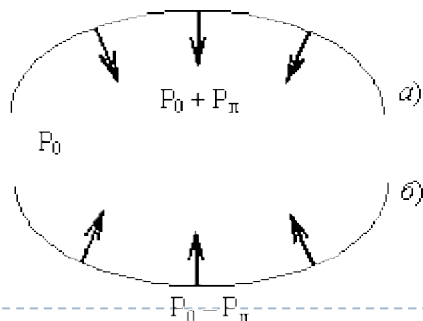
R_x і R_y — локальні радіуси кривизни поверхні,
 σ — коефіцієнт поверхневого натягу.



Тиск Лапласа тим більший, чим меншим є радіус кривизни перерізу

Під **опуклою** поверхнею меніска тиск Лапласа **позитивний** (він додається до атмосферного тиску P_0),

Під **увігнутою** поверхнею меніска тиск Лапласа **негативний** (він менший атмосферного тиску P_0 на величину P_{π}).



За допомогою двох сполучених трубочок видувуються мильні бульбашки, після цього трубочка закривається. Радіуси бульбашок випадково відрізняється між собою. Всередині бульбашки меншого радіусу тиск Лапласа більше, і повітря з неї почне переміщуватися в більшу бульбашку. В результаті маленька бульбашка зникне.

Капілярність

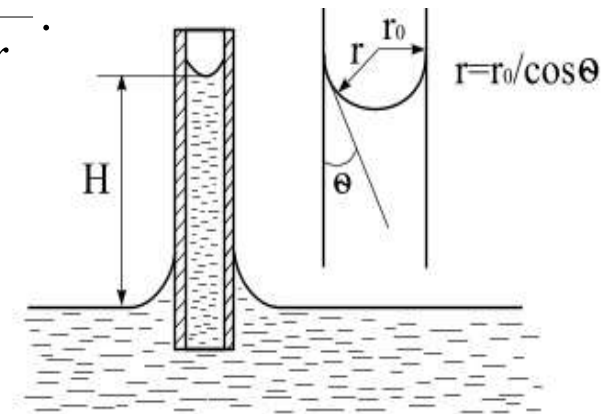
Внаслідок вгнутої поверхні меніска тиск на нього з боку атмосфери зменшується на величину капілярного тиску

$$\Delta P = \frac{2\sigma}{r}$$

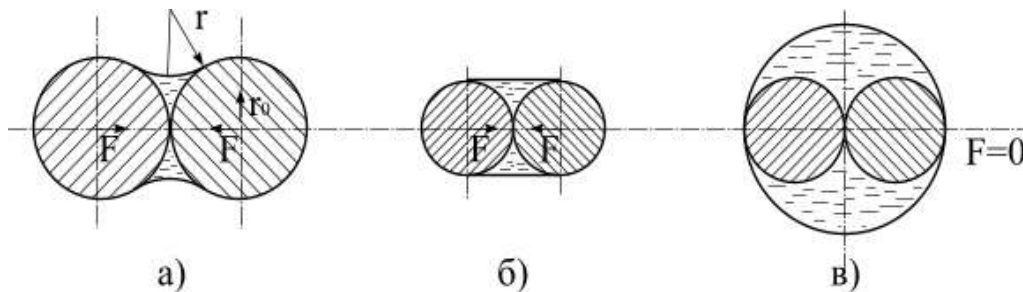
$$\Delta P = H(\rho - \rho_0)g,$$

$$H = \frac{2\sigma_{p-\Gamma} \cos \theta}{r_0(\rho - \rho_0)g}$$

формула Жюрена



Висота капілярного підняття H ,
 r_0 – радіус капіляра, r – радіус
 кривизни меніска



Стягуюча сила (F) між частинками при різних

станах змочування:

а – „зникаючий” меніск,

б – циліндричний меніск,

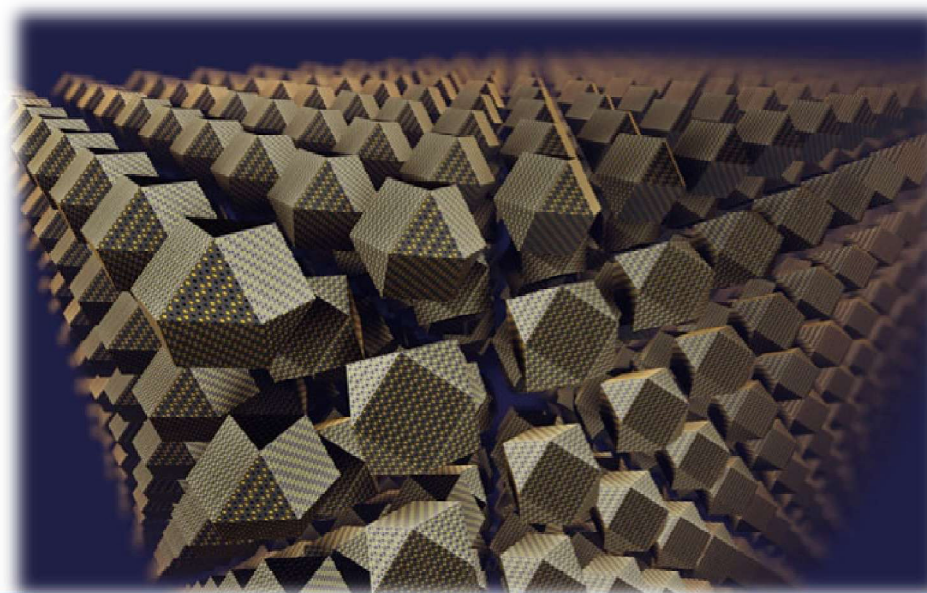
в – „меніск” з параметрами $r=2r_0$

Прояв капілярного тиску - виникнення
 капілярної стягуючої сили (F) між
 частинками при наявності меніска.

Лекція 3

Термодинаміка поверхні

1. Термодинаміка. Базові поняття
2. Характеристики термодинамічної системи
3. Термодинамічний стан та процес
4. Енергія системи
5. Перше начало термодинаміки
6. Перше начало термодинаміки. Ізопроееси
7. Друге начало термодинаміки
8. Третє начало термодинаміки
9. Термодинаміка поверхні та поверхні розділу фаз
10. Термодинамічні потенціали
11. Хімічний потенціал
12. Термодинаміка фазових перетворень
13. Умови фазової рівноваги
14. Фазові переходи
15. Поверхнева енергія



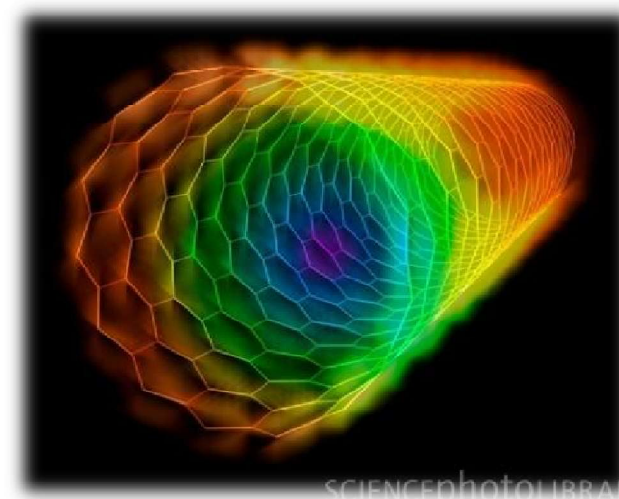
Термодинаміка поверхні

Термодинаміка – наука, що вивчає взаємні перетворення різних форм енергії, перехід енергії від одних частин системи до інших, енергетичні ефекти, якими супроводжуються різні фізичні та хімічні процеси та їх залежність від умов протікання

Обмеження:

1. Термодинаміка не розглядає внутрішню будову тіл та механізми процесів, які протікають в термодинамічних системах;
 2. Класична термодинаміка вивчає лише макроскопічні системи;
 3. В термодинаміці відсутнє поняття «часу».
-

У термодинаміці поверхні та розділу фаз особливе місце займає **хімічна термодинаміка** - *розділ термодинаміки, в якому вивчаються хімічні та фізико-хімічні процеси в різних фазах речовини, а також теорія хімічних перетворень та хімічної рівноваги при перебігу хімічних реакцій.*



Термодинаміка. Базові поняття

Термодинамічною системою називається сукупність тіл, що взаємодіють між собою і іншими тілами, обмінюючись енергією та речовиною. Взаємодія системи із навколишнім середовищем супроводжується передачею теплоти і виконанням роботи. Робота витрачається на подолання зовнішніх сил, які порушують рівновагу системи

Відкрита система обмінюється з навколишнім середовищем речовиною та енергією.

Закрита може обмінюватися енергією, але не обмінюється речовиною.

Ізольована система не обмінюється обміну з навколишнім середовищем речовиною і енергією.

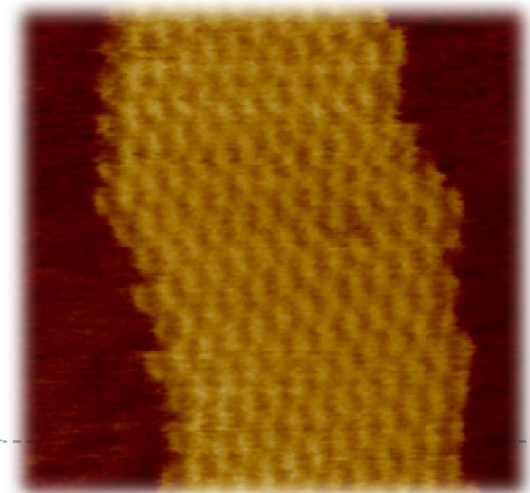
Фаза - сукупність частин термодинамічної системи з однаковим складом і властивостями.

Гомогенна система складається з однієї фази (газ, розчин),

гетерогенна система - складається з кількох фаз, відділених одна від одної поверхнями поділу (пара-розчин, вода-масло).

Гомогенна система - термодинамічна система в якій відсутні поверхні розділу.

Гетерогенна система - складається з окремих фаз.



Характеристики термодинамічної системи

Фізичні **характеристики** термодинамічної **системи** (маса, об'єм, температура, тиск, склад, енергія, теплоємність та ін.) називаються термодинамічними властивостями.

Фізичні характеристики - екстенсивні та інтенсивні.

Екстенсивні : маса, об'єм, енергія, теплоємність.

Характеризуються адитивністю, тобто екстенсивна властивість системи дорівнює сумі відповідних властивостей її складових частин.

Інтенсивні : температура, тиск, склад, густина.

Дають якісну характеристику термодинамічної системи, не залежать від маси і неадитивні.



Термодинамічний стан та процес

Сукупність фізичних та хімічних властивостей системи характеризує її **термодинамічний стан**.
Величини, які характеризують будь-яку макроскопічну властивість системи - **параметри стану**.

Процес - зміна термодинамічного стану системи, тобто зміна хоча б одного параметру стану

Стан системи **рівноважний**, якщо при незмінності зовнішніх факторів з системою також не відбувається ніяких змін.

Рівноважний процес - процес, в ході якого система проходить через неперервний ряд рівноважних станів.

Термодинамічні процеси - **самовільні** або **несамовільні**.

Самовільні - процеси, що проходять без надання енергії ззовні системи.

Мікроскопічний і **макроскопічний** стани термодинамічної системи.

Мікроскопічний стан характеризується заданням координат і імпульсів всіх складових системи (частинок).

Хаотична динаміка на мікроскопічному рівні або молекулярний хаос проявляється у вигляді впорядкованої зміни стану на макроскопічному рівні.

Макроскопічний стан системи характеризується параметрами P, V, T

Основні параметри процесу:

- поглинена кількість теплоти Q
- виконана робота A
- енергія E
- ентропія S



Енергія системи

Енергія - універсальна міра рухів та взаємодій.

Розрізняють

потенціальну енергію, яка обумовлена положенням тіла в полі деяких сил і **кінетичну енергію**, обумовлену рухом (зміною положення) тіла в просторі.

Внутрішня енергія системи - сума кінетичної і потенціальної енергії всіх частин системи

Внутрішня енергія системи U складається з енергії всіх видів руху і взаємодії частинок (енергії поступального і обертового руху молекул, коливального руху атомів, енергії міжмолекулярної взаємодії, внутрішньоатомної і внутрішньоядерної енергії).

Зовнішня енергія - енергія руху і потенціальна енергія системи в цілому. Для систем, які вивчаються, повна енергія дорівнює внутрішній енергії.

Повна енергія термодинамічної системи - сума зовнішньої і внутрішньої.

Внутрішня енергія - екстенсивна величина, залежить від кількості речовини в системі. Внутрішня енергія вимірюється в Дж/моль

Внутрішня енергія є **функцією стану**, тобто її зміна визначається початковим та кінцевим станами системи і не залежить від шляху процесу: $\Delta U = U_2 - U_1$.



Зміна енергії системи

Форми переходу енергії від однієї системи до іншої

Теплота - форма передачі енергії шляхом невпорядкованого руху мікрочастин системи (молекул).

Робота - форма передачі енергії шляхом впорядкованого руху макрочастин системи.

Теплота і робота залежать від шляху процесу, отже, вони є функціями процесу, а не стану.

Робота процесу A - кількість енергії, що передається від одного тіла до іншого при взаємодії.

Для елементарного процесу при сталому тиску (ізобарний процес) $A = p\Delta V$.

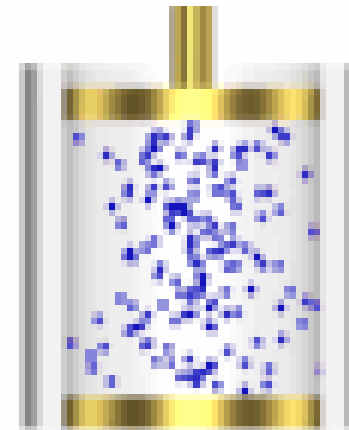
Робота, яку виконує система над зовнішнім середовищем (розширення газу, пароутворення, дисоціація) додатна (+ A)

Робота, що виконується над системою (стискання газу) - від'ємна (- A).

Теплота, яку система поглинає - **додатна** (+ Q),

Теплота, що виділяє система - **від'ємна** (- Q).

Якщо термодинамічна система не отримує і не віддає теплоти – адіабатичний процес



Перше начало термодинаміки

Перше начало термодинаміки

поглинуте тілом тепло Q і виконана над ним робота A є мірою зміни внутрішньої енергії U тіла.

Перше начало термодинаміки наслідок закону збереження енергії-
енергія не зникає і не виникає знову з нічого при протіканні процесу, вона лише може переходити з однієї форми в іншу в еквівалентних співвідношеннях.

Закон збереження енергії є загальним законом природи і він справедливий як для мікросистем, так і для макросистем.

У відповідності з законом збереження енергії робота, виконана системою, дорівнює різниці між кількістю теплоти, що надається системі і зміною її внутрішньої енергії

$$\partial A = \partial Q - dU, \quad \partial Q = \partial A + dU$$

Ентальпія H - енергія системи при сталому тиску та об'ємі

$$H = U + pV$$

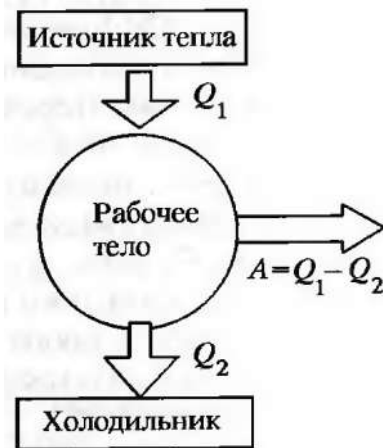
$$\partial Q_p = dU + d(PV) = d(U + PV)$$



Перше начало термодинаміки. Ізопроееси

Ізопроееси

1. $V = \text{const}, \delta\bar{Q} = dU + P dV, dV = 0 \implies \delta Q = dU$
2. $P = \text{const} \quad \delta\dot{Q}_p = dU + d(\dot{P}V) = d(U + PV) \quad H = U + PV \implies \delta Q_p = dH$
3. $T = \text{const} \implies U = \text{const} \quad \delta Q_t = dA$
4. $\delta Q = 0 \implies dA = -dU$



$$\left| \frac{Q_1}{T_1} \right| = \left| \frac{Q_2}{T_2} \right| \implies s = \int_A^B \frac{dQ}{T} \implies dS = \frac{dQ}{T} \implies TdS = dU + dA$$

Приведені теплоти
Приріст ентропії в повільному квазістатичному процесі – функція стану
Термодинамічна тотожність

$S = k \ln \Omega$ ← кількість мікроскопічних станів, які формують даний макростан
 Ентропія - міра необоротного розсіювання енергії, ступінь розвпорядкування термодинамічної системи

$$F = U - TS.$$

Вільна енергія Гельмгольца
 Енергія, що може бути перетворена на роботу

Друге начало термодинаміки

Друге начало термодинаміки визначає напрямок протікання самовільних процесів.

При контакті двох тіл з різною температурою теплота самовільно переходить від більш нагрітого тіла до менш нагрітого. Для того, щоб передати тепло від менш нагрітого тіла до більш нагрітого, необхідно виконати роботу.

Постулат Клаузіуса. Тепло не може саме по собі перейти від системи з меншою температурою до системи з більшою температурою.

Постулат Кельвіна. Неможливо безперервно отримувати роботу, тільки охолоджуючи окреме тіло до температури нижчої за температуру навколишнього середовища.

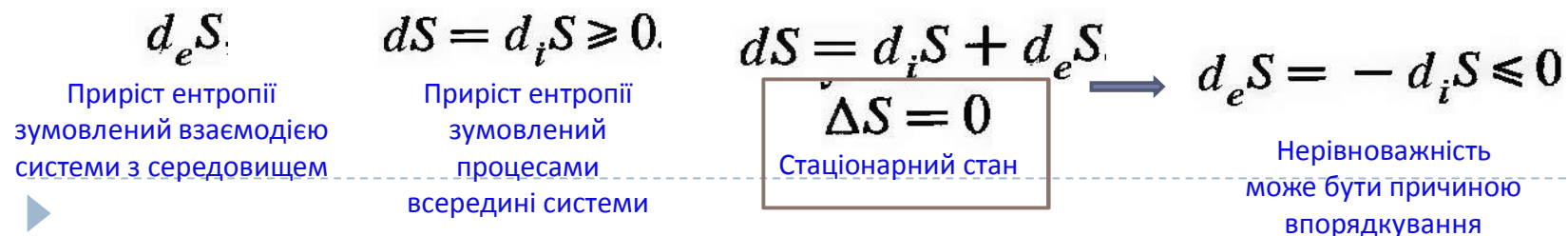
Постулат Оствальда. Неможливо створити вічний двигун другого роду, який працював би тільки за рахунок охолодження теплового резервуара. Отже, неможливо створити пристрій, який міг би повністю перетворити теплову енергію в роботу.

Кількісним вираженням незворотності термодинамічних процесів є закон зростання ентропії при зменшенні температури

$$dS = \frac{dU + dA}{T}$$

Якщо система складається з декількох частин (фаз, частинок), то повна ентропія системи рівна сумі ентропій кожної частини.

Необоротні процеси відбуваються з ростом ентропії системи



Третє начало термодинаміки

Третє начало термодинаміки описує стан системи в околі абсолютного нуля та встановлює початок відліку ентропії.

Теорема Нернста

При $T = 0$ стає рівними нулю теплоємність будь-якого процесу, тобто при абсолютному нулі температур будь-які зміни стану відбуваються без зміни ентропії.

Абсолютний нуль принципово недосяжний тому, що при $T = 0$ отримуємо $S = 0$.

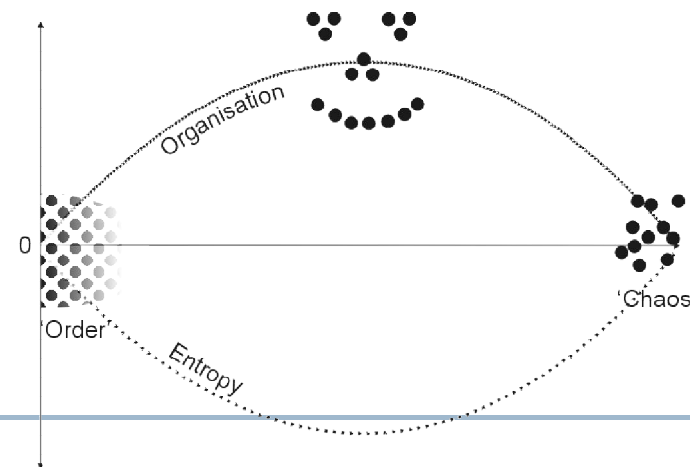
Якби існувало тіло з температурою, що дорівнює нулю, то можна було б побудувати вічний двигун другого роду, що суперечить другому початку термодинаміки.

Модифікація третього начала термодинаміки для розрахунку хімічної рівноваги в системі сформульована М. Планком.

Постулат Планка: при абсолютному нулі температури ентропія приймає значення S_0 , не залежне від тиску, агрегатного стану, а також інших характеристик речовини.

$S_0 = 0$ - початок відліку ентропії.

$$T = 0 \text{ K} \quad \Omega = 1 \quad \longrightarrow \quad S = 0$$



Термодинаміка поверхні та поверхні розділу фаз

Ізобарний потенціал

$$-A_{\text{вн}} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$$

Частина внутрішньої енергії, яку можна перетворити в роботу при сталому тиску і температурі - **вільна енергія Гібса** G (ізобарно-ізотермічний потенціал).

$$G = U + pV - TS = H - TS \quad \text{Вільна енергія Гібса}$$

Характер зміни вільної енергії Гібса залежить від степені перетворення речовини і визначає оборотність процесу

$$\Delta G = \Delta H - \Delta TS - T\Delta S \quad \text{Зміна енергії Гібса}$$

Ізохорний потенціал

Для характеристики процесів при незмінному об'ємі системи використовується **енергія Гельмгольца**:

$$F = U - TS$$

Ізобарний і ізохорний потенціали є функціями стану системи і їх використовують для визначення напрямку процесу в умовах термодинамічної рівноваги

Перебіг **самовільного процесу** в неізольованій системі можливий лише в напрямку, при якому за умов $T=\text{const}$, $P=\text{const}$ **зменшується енергія Гібса** і за умов $T=\text{const}$, $V=\text{const}$ **зменшується енергія Гельмгольца**, тобто $\Delta G < 0$ і $\Delta F < 0$.

Якщо $\Delta G > 0$ і $\Delta F > 0$ - зміна стану системи відбувається тільки при виконанні зовнішньої роботи.

Якщо ΔG і ΔF дорівнюють нулю, то система перебуває у рівновазі.



Термодинамічні потенціали

Термодинамічні потенціали – функції наборів термодинамічних параметрів, що дозволяють знаходити всі термодинамічні характеристики системи.

Термодинамічні потенціали визначають термодинамічний стан системи.

$$U = U(S, V, N, x_i)$$

$$F = F(T, V, N, x_i)$$

$$G = G(T, p, N, x_i)$$

$$H = H(S, P, N, x_i)$$

$$U = F + TS = H - PV,$$

$$F = U - TS = H - TS - PV,$$

$$H = U + PV = F + TS + PV,$$

$$G = U - TS + PV = F + PV = H - TS,$$

Thermodynamics



Хімічний потенціал

Розглянемо гетерогенну систему, в якій проходять хімічні перетворення і яка складається із гомогенних частин з масами m_1, m_2, \dots, m_n

Зміна внутрішньої енергії системи в результаті хімічної реакції між компонентами пропорційна змінам їх мас dm_1, dm_2, \dots, dm_n або їх молярним вмістам v_1, v_2, v_n

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n$$

$$dU = TdS - pdV + \mu_1 dv_1 + \mu_2 dv_2 + \dots + \mu_n dv_n$$

Коефіцієнти μ_k - хімічні потенціали

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dm_k \quad dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dv \quad T=const \quad p=const$$

$$dG = dU + pdV - TdS \implies dG = \sum \mu_k dv$$
$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dv$$

$$\mu_i = \left(\frac{dG}{dv_i} \right)_{p,T}$$

Хімічний потенціал певної компоненти системи характеризує зміну вільної енергії системи при додаванні цього компонента за умови сталого тиску, температури та кількості інших компонент



Термодинаміка фазових перетворень

Гомогенна система - термодинамічна система в якій відсутні поверхні розділу.

Гетерогенна система - складається з окремих фаз.

За числом фаз системи діляться на : однофазні, двофазні трифазні і багатofазні.

Складові речовини системи - речовини, які можуть бути виділені з системи і існувати самостійно поза нею, називаються складовими речовинами системи.

Число компонент системи - найбільше число індивідуальних речовин, достатніх для утворення можливих фаз системи, яка перебуває в рівноважному стані.

Наприклад,

у водному розчині хлориду натрію складовими частинами є H_2O і NaCl (але не іони Cl^- , Na^+ і H^+ , OH^-)

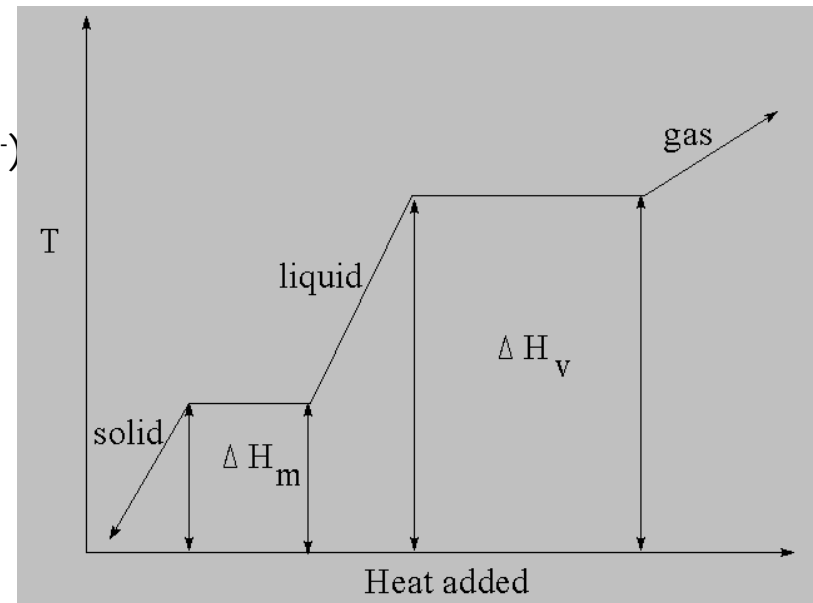
При хімічній взаємодії в системі *число компонентів* розраховується як різниця між числом складових речовин системи і числом рівнянь, що пов'язують між собою концентрації цих речовин.

Розрізняють:

однокомпонентні,

двокомпонентні

багатокомпонентні системи.



Термодинаміка фазових перетворень

Числом ступенів свободи (варіантністю) системи називають число незалежних інтенсивних змінних (для відкритих термодинамічних систем це тиск, температура і хімічний потенціал компонентів в різних фазах), значення яких необхідно знати, щоб повністю описати стан всіх фаз системи, і які можна одночасно довільно задати без зміни числа і природи фаз (без зміни фазового складу системи).

Наприклад: у двофазній системі вода—насичена пара температуру можна змінити від 0 до 100°C, не змінюючи числа фаз, при цьому тиск пари буде змінюватися як функція температури, тобто $C = 1$.

Речовини, за допомогою яких можна визначити склад усіх фаз даної рівноважної системи, називають **незалежними складовими частинами** або **компонентами системи**.



Умови фазової рівноваги

Фазова гетерогенна рівновага - рівновага в системі, що складається з двох або більшого числа фаз.

Умови рівноваги гетерогенної системи

верхні індекси нумерація фаз,
нижні - компонентів.

$$\begin{aligned}T^1 &= T^2 = \dots = T^\Phi, \\P^1 &= P^2 = \dots = P^\Phi, \\ \mu_i^1 &= \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\Phi,\end{aligned}$$

температури, тиски і хімічні
потенціали кожного компонента кожної
фази повинні бути рівні між собою

Для термодинамічної системи, що складається з Φ фаз,
кожна з яких складається з K компонентів

$$C = K - \Phi + 2$$

число термодинамічних ступенів свободи.

Правило фаз Гібса:

для рівноважної термодинамічної системи, для якої змінними є
тільки температура і тиск, число термодинамічних ступенів
свободи дорівнює числу компонентів мінус число фаз плюс два.

Для однокомпонентної системи, на рівновагу якої
впливають тільки температура і тиск

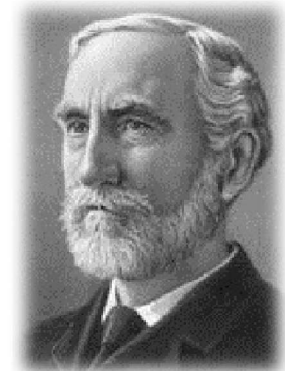
$$C = 3 - \Phi$$

в однокомпонентній системі число фаз, що знаходяться в
рівновазі, не може бути більше трьох.

Правило фаз показує, яке число незалежних змінних (температура, тиск, концентрація) можна
змінити, щоб не порушити рівноважний стан системи.

Наприклад, для однокомпонентної системи, при числі фаз, рівному трьом, число ступенів свободи
дорівнює нулю. Це означає, що жодного параметра стану системи не можна змінити, інакше

порушиться стан рівноваги.



Фазові переходи

Фазові переходи – перехід речовини з однієї фази в іншу.

Приклади : перехід газу в рідину, рідину в тверде тіло, перехід метала з феромагнітного стану в парамагнітний. Зміна агрегатного стану речовини є однією з форм фазового переходу.

При фазових переходах **першого роду** **перші** похідні енергії Гібса , ентальпії та ентропії в точці переходу змінюються **стрибком**.

При цьому виділяється або поглинається теплота фазового перетворення.

У точці фазового переходу першого роду температура і тиск залишаються постійними

Приклади : всі агрегатні перетворення, переходи з одних кристалічних модифікацій в інші, перехід надпровідника в звичайний стан провідності.

Фазові переходи **другого роду** відбуваються за умови, коли **другі** похідні енергії Гібса змінюються **стрибком**

Теплота фазового перетворення при фазовому переході другого роду дорівнює нулю.

Приклади : процес переходу феромагнетика в парамагнетик, процес переходу гелію в надтекучий стан, процеси в бінарних сплавах.



Поверхнева енергія

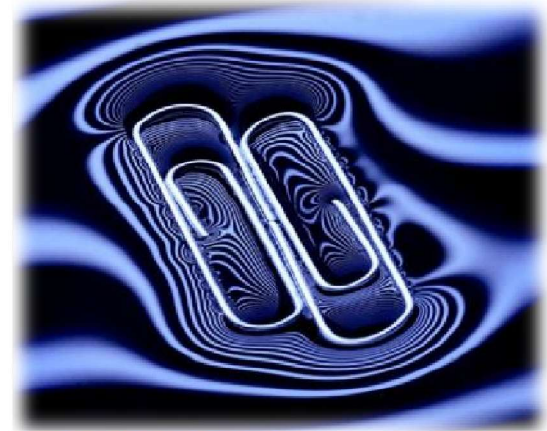
$$G = U + pV - TS \implies dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_k dv + \sigma dA_{\text{площа}} \implies dG = Vdp - SdT + \sum \mu_k dv + \sigma dA_{\text{площа}}$$

При сталих тиску, температурі, об'ємі системи та молярному вмісті її компонент поверхневий натяг на границі розділу фаз рівний приросту вільної енергії Гібса при одиничній зміні площі поверхні розділу

$$\sigma = \left(\frac{dG}{dA_i} \right)_{p,T,V,\nu}$$

Поверхнавий натяг - робота оборотного процесу утворення одиничної поверхні в системі сталого складу при сталих температурі і тиску



Лекція 4

Поверхневі явища

1. Мінімум енергії замкненої системи
2. Явища, що призводять до зменшення поверхневої енергії
3. без змін поверхневого натягу
4. Когезія. Адгезія
5. Адсорбція. Види адсорбції
6. Сили Ван-дер-Ваальса .
7. Обмінні сили
8. Гетерополярні сили (кулонівська взаємодія)
9. Потенціали взаємодії
газ – поверхня твердого тіла
10. Фактори які впливають на адсорбцію газів
поверхнею твердого тіла
11. Характеристики адсорбції.
Селективність . Швидкість
12. Адсорбція: феноменологічний підхід
13. Модель адсорбції Ленгмюра .
Ізотерми Ленгмюра
14. Теорії полімолекулярної адсорбції на твердих
поверхнях. Теорія Полянї
15. Теорії полімолекулярної адсорбції на твердих
поверхнях. Теорія БЕТ. Ізотерми БЕТ
16. Зв'язок величин питомої площі
поверхні та розмірів частинок матеріалу



Мінімум енергії замкненої системи

Гетерогенна система прагне зменшити власну енергію, зокрема і поверхневу складову

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_k dv + \sigma dA_{\text{площа}}$$

Можливі варіанти – зменшення A або σ

Зменшення площі поверхні реалізується в рідинах (утворення сферичних крапель, об'єднання дрібних крапель в крупніші).

Зменшення поверхневого натягу досягається поглинанням або розчиненням поверхневим шаром частинок дисперсної фази речовин із середовища.

Поверхня поділу фаз зменшується за рахунок утворення міжчасткових контактів, переносу речовини з малих часточок на більші.

Наявність у міжфазних шарів надлишкової вільної енергії приводить до явищ **змочування, адгезії, когезії, адсорбції**



Явища, що призводять до зменшення поверхневої енергії
без змін поверхневого натягу

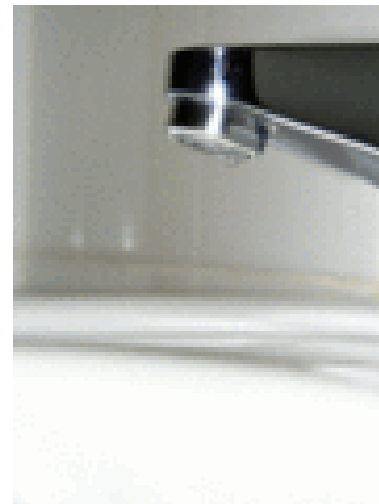
Когезія (зчеплення) – притягання між молекулами (атомами і іонами) в об'ємі даного тіла

Когезія визначає ідеальну міцність тіла

Характеристика – **робота або енергія когезії** W_K , рівна роботі, яку необхідно здійснити в оборотному ізотермічному процесі розділення на дві частинки стовпчика даної речовини одиничного перерізу

Утворюються дві поверхні одиничної площі, робота когезії дорівнює подвійному значенню поверхневого натягу:

$$W_K = 2\sigma$$

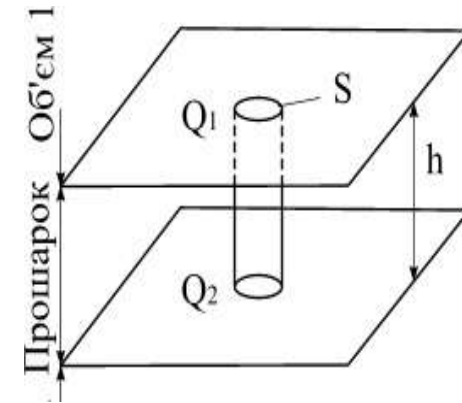


Когезія

Теорія Гамакера - де Бура

Робота когезії - сума дисперсійних взаємодій між молекулами, які містяться в двох напівнескінченних об'ємах конденсованої фази, що розділені перерізом шириною h .

Величина енергії взаємодії фаз U_{mol} дорівнює енергії взаємодії молекул, що знаходяться в нескінченно довгому циліндрі одиничного перерізу S над площиною Q_1 з молекулами у всьому об'ємі, розташованому під площиною Q_2 .



Робота когезії - границя, до якої прямує величина U_{mol} при зменшенні товщини перерізу h до розміру молекули b

$$h \rightarrow b$$

$$W_K = \frac{A_H}{12\pi b^2}$$

A_H - стала Гамакера (Дж)

Когезійна міцність (міцність на розрив) для води при 298 К

$$W_K = 145,4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} / \text{м}^2$$



Адгезія

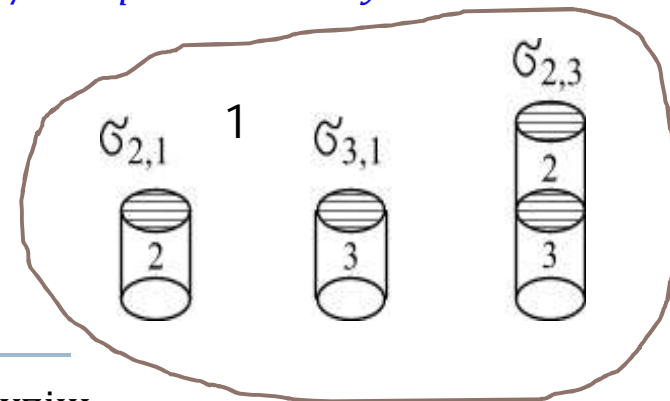
Адгезія (прилипання) – молекулярний зв'язок між поверхнями двох різнорідних твердих або рідких тіл (фаз), що контактують

Характеристика адгезії - *спад вільної енергії на одиницю площі поверхні контакту між фазами в ізотермічному оборотному процесі.*

При контакті енергія Гіббса зменшиться на величину, яка дорівнює роботі адгезії

$$-\Delta G = \Delta W_a$$

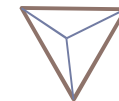
$$W_a = \sigma_{2,3} - \sigma_{2,1} - \sigma_{3,1}$$



W_a характеризує спорідненість контактуючих фаз, тобто ступінь насичення некомпенсованих поверхневих сил при контакті

На відміну від **когезії**, коли робота витрачається на подолання сил зчеплення між **однорідними** молекулами, робота **адгезії** W_a пов'язана з енергією взаємодії **різнорідних** молекул (атомів)

$$W_a = k_{\phi} (\sigma_{\partial-\tilde{A}} - \sigma_{\partial-D}) + \sigma_{D-\tilde{A}} \quad k_{\text{ш}} = \frac{S_{\text{ICT}}}{S_{\text{ш}}} \text{ коефіцієнт шорсткості}$$



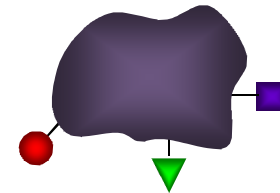
Явища, що призводять до зменшення поверхневої енергії при зміні поверхневого натягу

До зменшення поверхневого натягу приводять теплові, електричні, фізико-хімічні явища, що відбуваються на поверхні поділу фаз.

Адсорбція – явище збільшення концентрації одного з компонент системи на границі розділу фаз

Абсорбція - поглинання газів і парів як поверхнею так і об'ємом твердого тіла

Позитивна адсорбція - концентрація компонента в приповерхневому шарі більша, ніж в об'ємі

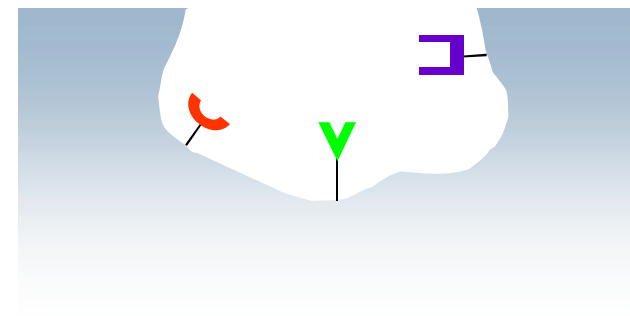


Адсорбтив - речовина що поглинається (адсорбується)

Адсорбент – матеріал, що поглинає газ пару чи рідину

Природа адсорбційних сил

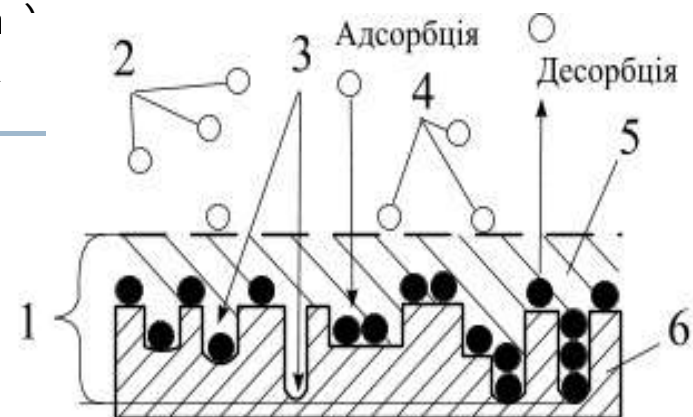
1. сили Ван-дер-Ваальса (дисперсійні, орієнтаційні, індукційні),
2. утворення водневого зв'язку,
3. донорно-акцепторні взаємодії,
4. утворення ковалентного зв'язку



Види адсорбції

Фізична адсорбція - відбувається на активних центрах поверхні адсорбенту (вузлах кристалічної ґратки, виступах які володіють більшою надлишковою поверхневою енергією

Хімічна адсорбція (хемосорбція) - зумовлена хімічною взаємодією між поверхневими молекулами адсорбенту і адсорбтиву, яка приводить до утворення хімічних сполук з індивідуальними властивостями (адсорбат)



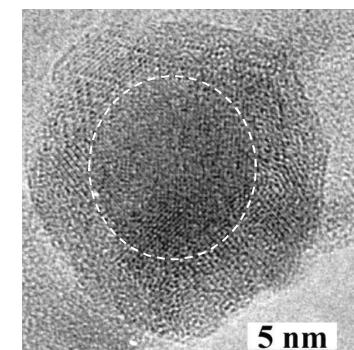
Хемосорбція необоротна.

Хемосорбція – двомірна хімічна реакція, що не виходить за межі поверхневого шару

Межа між фізичною та хімічною адсорбціями умовна

$E(\text{фізична адсорбція}) < 40 \text{ кДж/моль} < E(\text{хімічна адсорбція})$

Десорбція – процес, протилежний адсорбції



Наночастинка заліза з окисною плівкою

Сили Ван-дер-Ваальса

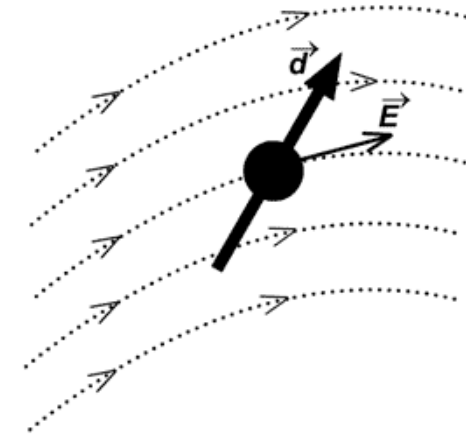
Сили Ван-дер-Ваальса - сили міжчастинкової взаємодії (енергія 0,80- 8,16 кДж / моль) за умови наявності в частинок дипольних моментів (постійними і індукованими)

Дипольний момент

\vec{d}

d – плече диполя, модуль вектора, що сполучає негативний $-q$ та позитивний $+q$ заряди

Поляризованість — характеристика діелектричних властивостей речовини, коефіцієнт пропорційності між вектором поляризації та напруженістю електричного поля.



Ван-дер-ваальсова взаємодія складається з трьох типів слабких взаємодій:

1. *Орієнтаційні сили, диполь-дипольне притягання*
2. *Дисперсійне притягання (лондоновські сили)*
3. *Індукційне притягання*



Сили Ван-дер-Ваальса. Поляризованість

Діелектрик, поміщений у зовнішнє електричне поле, поляризується під дією цього поля.

Поляризацією діелектрика називається процес набуття ним відмінного від нуля макроскопічного дипольного моменту.

Ступінь поляризації діелектрика характеризується векторною величиною, яка називається поляризованістю або вектором поляризації (\vec{P}).

Поляризованість - електричний момент одиниці об'єму діелектрика

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{d}_i$$

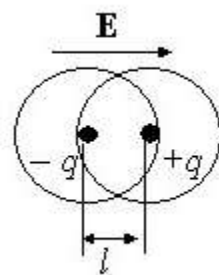
де N - число молекул в об'ємі V .

Поляризованість P називають **поляризацією**, розуміючи під цим кількісну міру процесу.

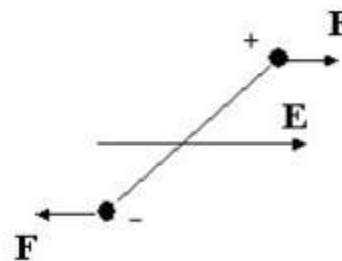
В діелектриках розрізняють типи поляризації:

1. електронний,
2. орієнтаційний,
3. гратковий

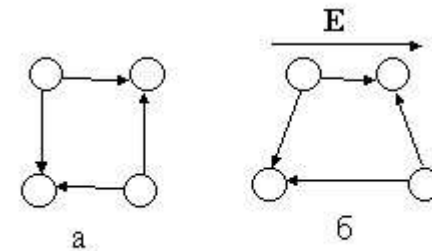
(для іонних кристалів)



електронний



орієнтаційний



гратковий

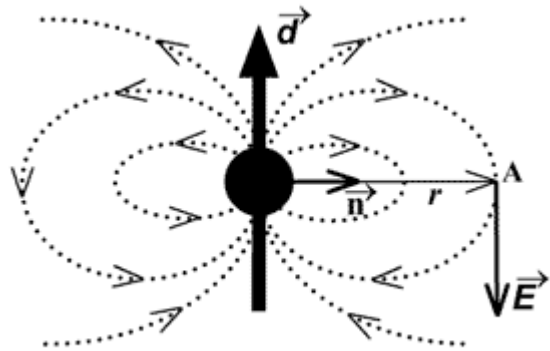


Орієнтаційні сили Ван-дер-Ваальса

Орієнтаційні сили, диполь-дипольне притягання.

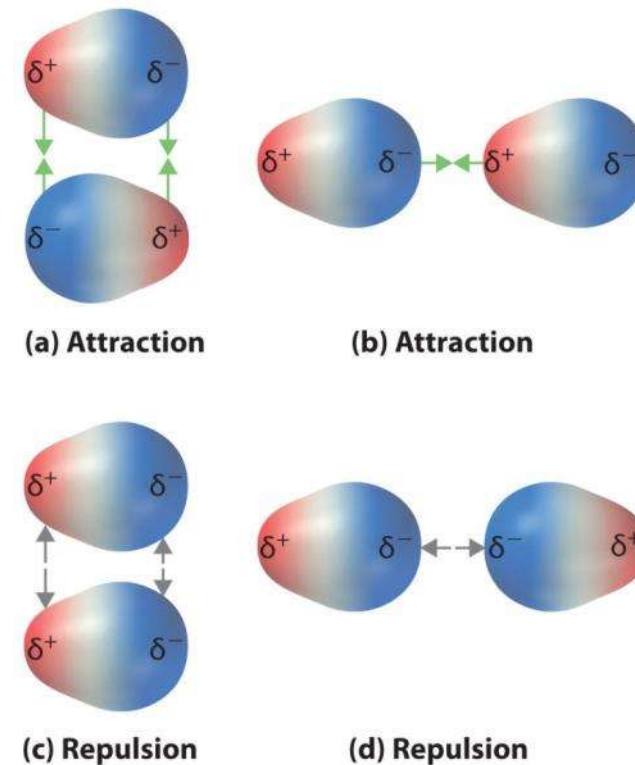
Здійснюється між молекулами, які є постійними диполями.

Енергія взаємодії обернено пропорційна кубу відстані між диполями.



$$W_D = \frac{(\vec{d}_1 \vec{d}_2) - 3(\vec{d}_1 \vec{n})(\vec{d}_2 \vec{n})}{r^3}$$

$$W_D \sim \frac{1}{r^3}$$



Щоб забезпечити мінімум потенціалу, диполі прагнуть розташуватися в одному напрямку вздовж загальної осі. Проте тепловий рух руйнує цей порядок.



Індукційні сили Ван-дер-Ваальса

Індукційне притягання

Взаємодія між постійним диполем і наведеним (індукованим).

Енергія взаємодії обернено пропорційна шостому ступеню відстані між диполями

Індукційна взаємодія виникає між полярною і неполярною частинками.

Електричне поле E , створюване диполем d_1 , поляризує іншу частинку

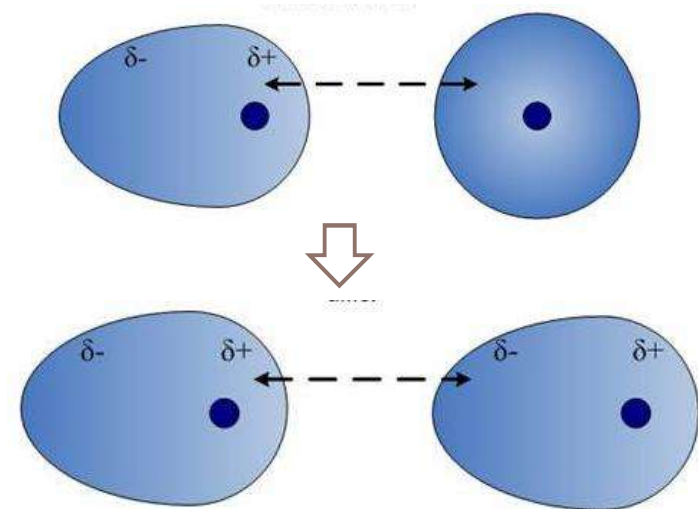
$$\vec{d}_{ind} = \chi \vec{E}$$

Індукований дипольний момент

χ - поляризаційна здатність частинки (поляризованість)

$$W_{ind} = (\vec{d}_1 \vec{E}) = \chi E^2 = \chi \frac{-3(\vec{d}_1 \vec{n})^2 + (\vec{d}_1)^2}{r^6}$$

$$W_D \sim \frac{1}{r^6}$$



Дисперсійні сили Ван-дер-Ваальса

Дисперсійне притягання (лондоновські сили)

Взаємодією між миттєвим і наведеною диполем.

Енергія взаємодії обернено пропорційна шостого ступеня відстані між диполями.

$$W_{disp} = -\frac{A}{r^6} \quad A = \frac{3I_1I_2}{2(I_1 + I_2)} \chi_1\chi_2$$

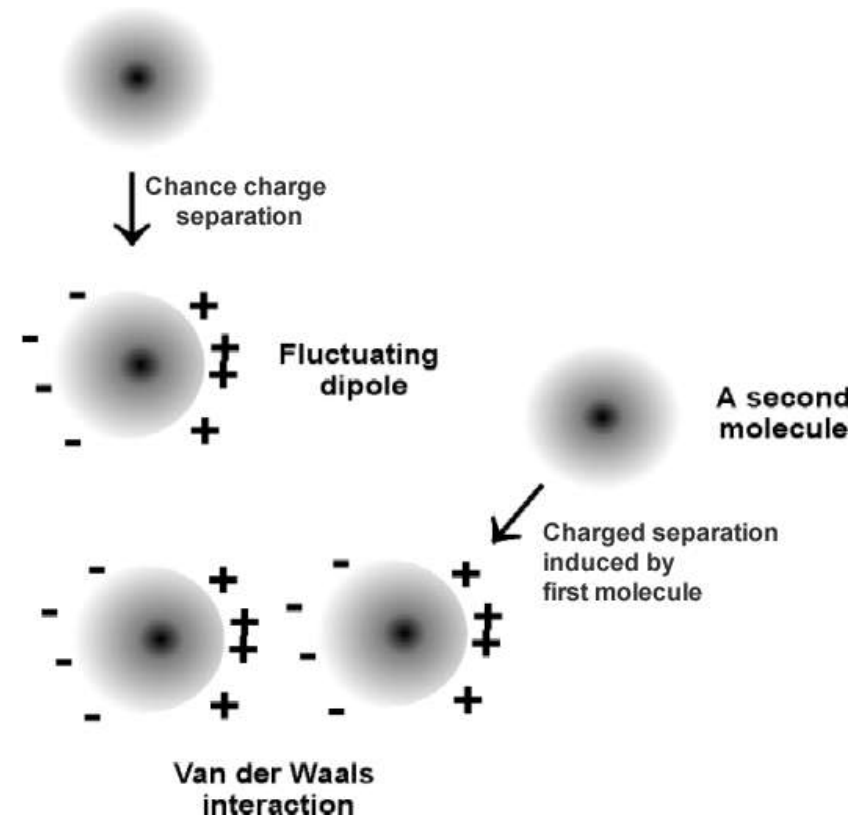
I_1, I_2 – енергії іонізації атомів 1 і 2

χ_1 і χ_2 – їх поляризованості

Генерований через флуктуації дипольний момент однієї молекули створює поле, яке в свою чергу поляризує іншу.

Ненульове поле другої молекули поляризує першу.

Потенціал цієї системи з "позитивним зворотним зв'язком" розраховується як при індукційній взаємодії.



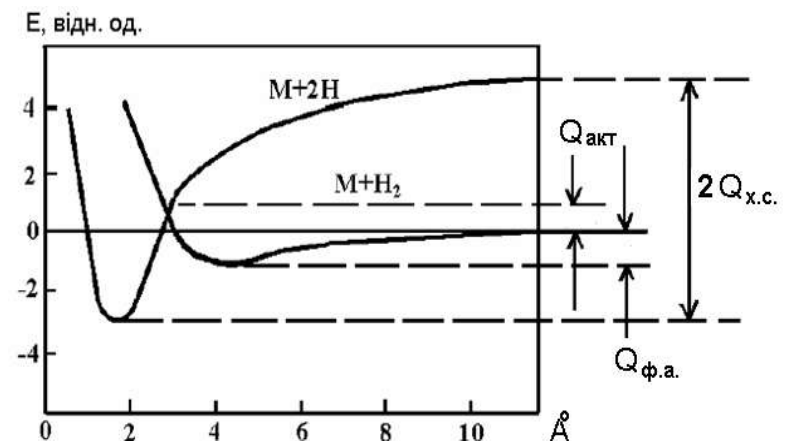
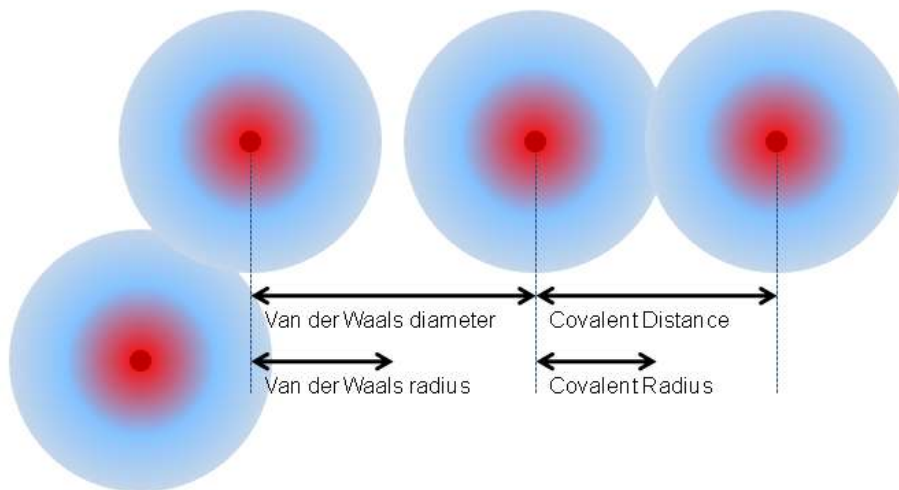
Обмінні сили

Обмінні сили мають місце при слабкій хемосорбції на однорідних і неоднорідних поверхнях

У випадку обмінних сил характеризується на відміну від сил Ван дер Ваальса електронна оболонка адсорбованого атома може проникати в електронну оболонку металу

Метал і адсорбований атом (**адатом**) дають по одному електрону з неспареним спіном на «зв'язуючу орбіталь». Електрон металу звичайно береться з d - оболонки.

Обмінні сили називаються також **гомеополярними** або **ковалентними**.



Гетерополярні сили (кулонівська взаємодія)

Має місце при сильній хемосорбції. На відміну від обмінних сил, коли відбувається часткове перекриття електронних оболонок, гетерополярні сили пов'язані з передачею електрона від адсорбованого атома до металу і навпаки.



$$E^+ = -(I - \varphi)e + \frac{e^2}{4d} \quad \text{метал є акцептором електронів}$$

$$E^- = -(S - \varphi)e + \frac{e^2}{4d} \quad \text{метал є донором}$$

eI - енергія іонізації атомів, $e\varphi$ - робота виходу електрона з металу,

S - спорідненість до електрона адсорбованого атома, d - дипольний момент системи

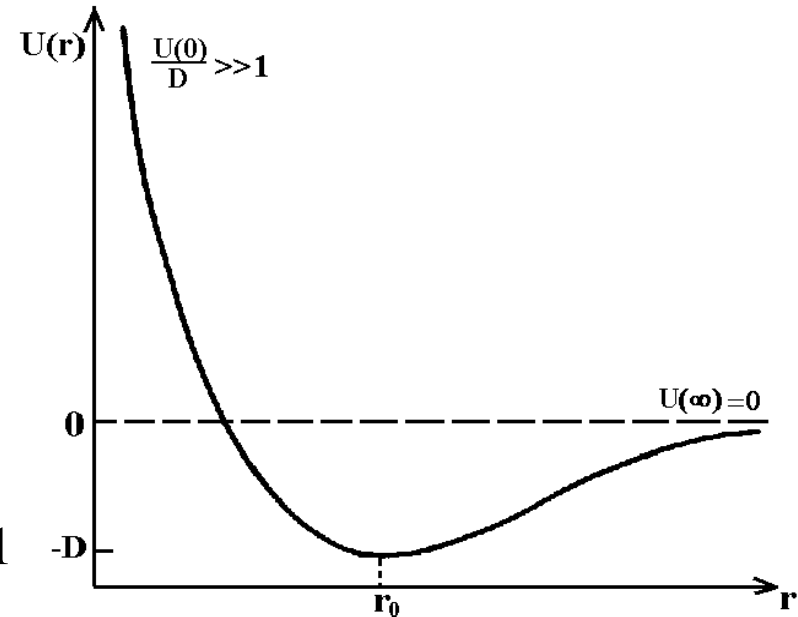
Потенціали взаємодії газ – поверхня твердого тіла

$$U(r) = -\frac{C_6}{r^6} \quad \frac{r}{r_0} \gg 1$$

$$\frac{U(r)}{D} = \exp[2a(r_0 - r)] \quad \frac{r}{r_0} \ll 1$$

$$\frac{U_M(r)}{D} = \exp[2a(r_0 - r)] - 2\exp[a(r_0 - r)]$$

$$U(r) = -D + \frac{1}{2}\lambda(r - r_0)^2 + \frac{1}{6}\lambda(r - r_0)^3 + \dots \quad \frac{r}{r_0} \approx 1$$



Потенціал Леннарда-Джонса 6-12

$$\frac{U_{LJ}(r)}{D} = \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6$$

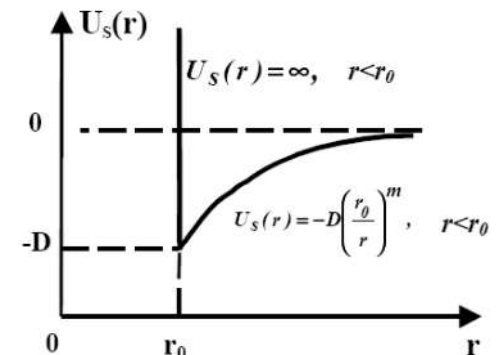
Потенціал Юкави

$$U_\gamma(r) = \beta r^{-1} \exp[-2ar]$$

Потенціал Сюзерленда

$$\frac{U_S(r)}{D} = \infty \quad \frac{r}{r_0} < 1$$

$$\frac{U_S(r)}{D} = -\left(\frac{r_0}{r}\right)^m \quad \frac{r}{r_0} > 1$$



Фактори які впливають на адсорбцію газів поверхнею твердого тіла

1. *Природа поверхні адсорбенту, його пористість.*

$$S_{\text{в}} = \frac{S}{m} \quad \text{Капілярна конденсація - конденсація пари речовин у вигляді рідкої фази в процесі адсорбції в порах адсорбента}$$

Приклад пористого адсорбенту – активоване вугілля $S_{\text{пит}}$ до $5 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$

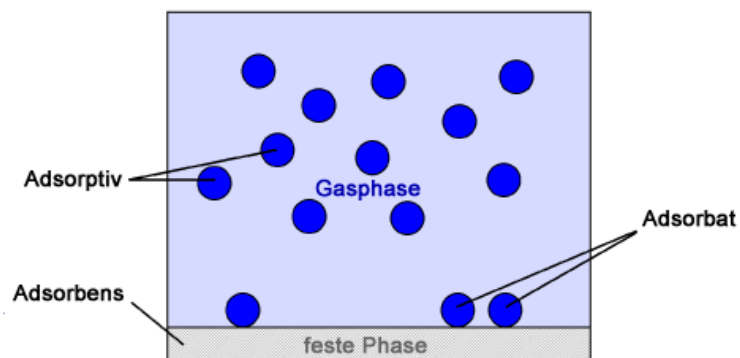
2. *Природа адсорбтиву.* Адсорбція газів і пари речовин залежить від критичної температури їх зрідження, чим вона вища, тим краще відбувається адсорбція.

3. *Тиск у газовій фазі над поверхнею твердого тіла.*

Величина адсорбції пропорційна тиску адсорбата в газовій фазі. Максимального граничного значення адсорбція досягає, коли вся поверхня адсорбційних центрів буде зайнята молекулами адсорбату й утвориться насичений мономолекулярний шар.

4. *Температура.*

Підвищення зменшує фізичну адсорбцію та підвищує десорбцію.



Характеристики адсорбції. Селективність

Селективність - полягає в неоднаковій здатності компонент суміші газів чи розчину до адсорбції

Коефіцієнт розділення - відношення концентрації компонентів, що адсорбуються; показує, у скільки разів відношення величин адсорбції компонентів, що розділяються, відмінне від відношення їх рівноважних концентрацій в об'ємі

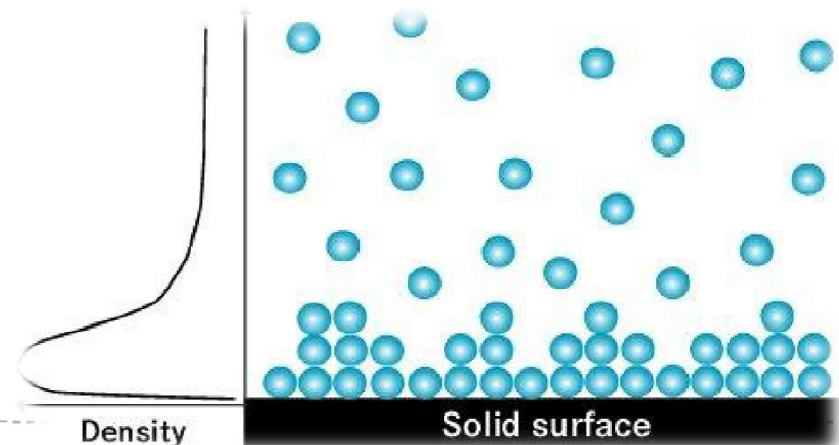
Правило зрівнювання полярності - речовина може адсорбуватися на поверхні поділу фаз, якщо внаслідок її адсорбції буде зрівнюватися полярність цих фаз.

Адсорбція речовини С на межі поділу фаз, утворених речовинами А і В, буде відбуватися, якщо полярність речовини С лежить між значеннями полярності речовин А і В.

Полярність речовини характеризується за допомогою її діелектричної проникності

Умова адсорбції сполуки С

$$\epsilon_B > \epsilon_C > \epsilon_A$$



Характеристики адсорбції. Швидкість

Швидкість адсорбції

$$v = \frac{dA_t}{dt} = k(A_{\text{рівн}} - A_t),$$

$A_{\text{рівн}}$ - рівноважне значення адсорбції, що відповідає рівноважній концентрації адсорбтиву при температурі T

A - значення адсорбції (концентрації адсорбтиву) в момент часу t

k - константа швидкості

Чим вища температура, тим більша швидкість дифузії і тим швидше досягається стан рівноваги

Гібсівська адсорбція - міра надлишкового вмісту компонента в поверхневому шарі

$$\tilde{A}_s = \frac{\dot{i}_s}{\dot{A}_{\text{поверх}}}$$

\dot{i} надлишок числа молів адсорбату в поверхневому шарі площею $A_{\text{поверх}}$ у порівнянні з його вмістом у такому ж елементі об'єму фази (газової, рідинної), прилеглої до адсорбенту

Фундаментальне рівняння Гіббса для міжфазного шару (при постійних температурі і тиску)

$$d\sigma + \sum_i \Gamma_i d\mu_i^s = 0$$

Фізичний зміст :

рушійною силою процесу адсорбції є прямування системи до зниження поверхневого натягу



Адсорбція: феноменологічний підхід

Середній час життя молекул на поверхні τ (час адсорбції) – час, протягом якого адатом знаходиться на поверхні адсорбата

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

Q - енергія взаємодії молекули з поверхнею, **теплота адсорбції**

n_s - концентрація молекул на поверхні

τ_0 - період атомних коливань

$$n_s = N \cdot \tau$$

N - число ударів молекул об одиницю поверхні за одиницю часу

$$N = \frac{1}{2} n v_i$$

v_i - середня швидкість руху молекул

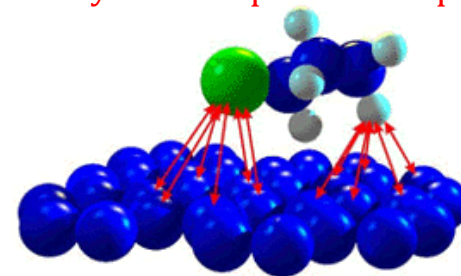
$$v_i = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$$

$$n_s = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi\mu RT}} \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$

$n_s = K \cdot P$ Рівняння Генрі (мала ступінь покриття поверхні)

кількість адсорбованого газу прямо пропорційна його тиску

$$n_s = \frac{K_0 P}{\sqrt{T}} \tau_0 \exp\left(\frac{Q}{RT}\right)$$



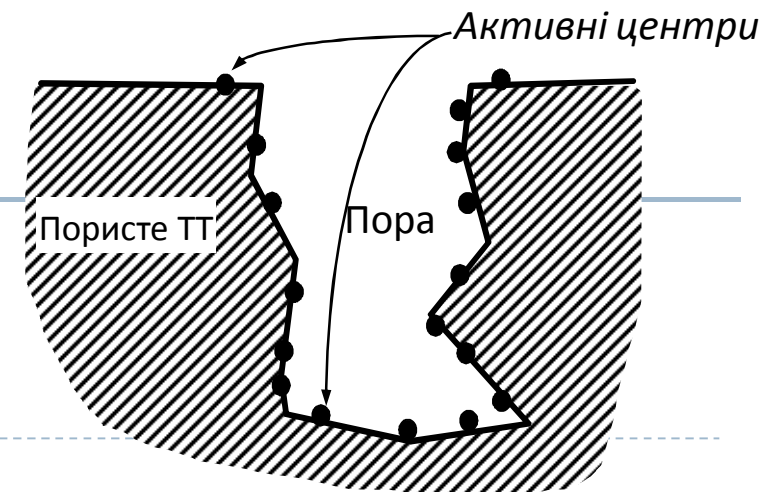
$$K_0 = \frac{N_A \cdot \tau_0}{\sqrt{2\pi\mu R}}$$

Рівняння Фрейндліха (середня ступінь покриття поверхні)

$$n_s = K \cdot \text{const} \cdot P$$

Модель адсорбції Ленгмюра

1. Адсорбція викликається **валентними силами** (хімічними при цьому вважаються всі сили, що зумовлюють когезійну міцність речовини та поверхневий натяг, а також діють при випаровуванні та кристалізації).
2. Адсорбція **відбувається на активних центрах** (неоднорідності поверхні, ребра і кути кристалів, дефекти поверхні).
3. Адсорбційні **центри енергетично еквівалентні**.
4. На поверхні адсорбенту утворюється тільки **мономолекулярний шар** молекул адсорбату, тобто існує адсорбційне насичення (межа адсорбції).
5. Адсорбція **локалізована** - молекули адсорбату **не переміщуються по поверхні**, а кожний центр взаємодіє тільки з однією молекулою адсорбату.
6. Адсорбовані молекули **не взаємодіють між собою**
7. Рівновага має **динамічний** характер



Ізотерми адсорбції Ленгмюра

На поверхні є певне число місць (**центрів**) адсорбції, які займають площу S

Частина цієї площі S_1 **занята** адсорбованими молекулами, частина $S_0 = S - S_1$ - **вільна**

Швидкість **випаровування** пропорційна S_1 $K_1 S_1$

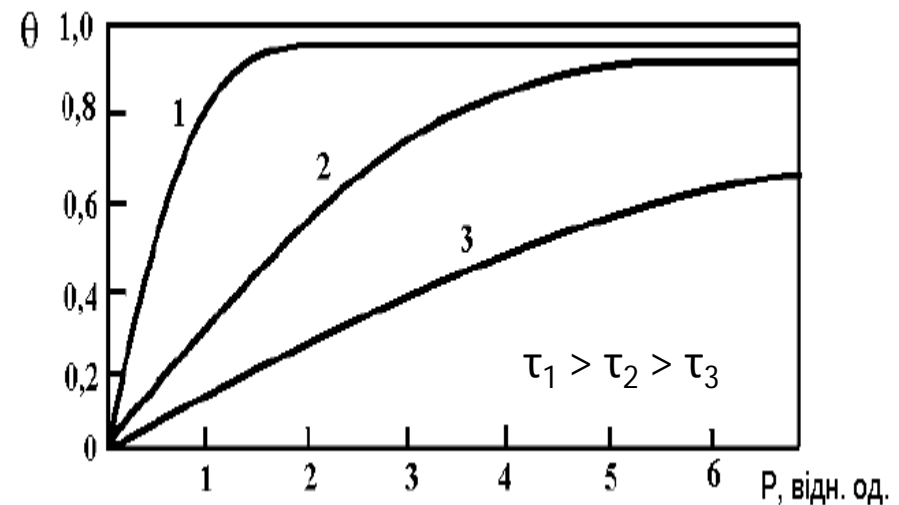
Швидкість **конденсації** пропорційна вільній поверхні S_0 і тиску газу P $K_2 P S_0$

У рівновазі $K_1 S_1 = K_2 P S_0 = K_2 P (S - S_1)$

$\frac{S_1}{S} = \theta$ доля поверхні, зайнята
адсорбованими молекулами

$$\theta = bP / (1 + bP)$$

$b = K_2 / K_1$ – **постійна Ленгмюра**



Модель адсорбції Ленгмюра

Рівняння ізотерми адсорбції Ленгмюра

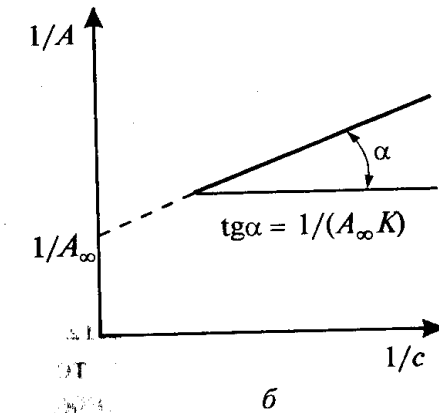
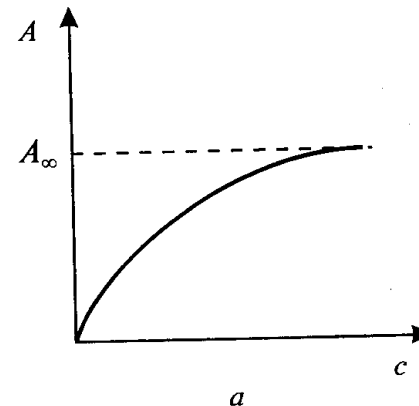
$$A = A_{\infty} \frac{K_c}{1 + K_c}$$

A_{∞} — гранична мономолекулярна адсорбція
ємність моношару

K — константа адсорбційної рівноваги

c — концентрація адсорбтиву в об'ємній фазі

p — тиск пари адсорбату



Рівняння Ленгмюра

(довільна ступінь покриття поверхні)

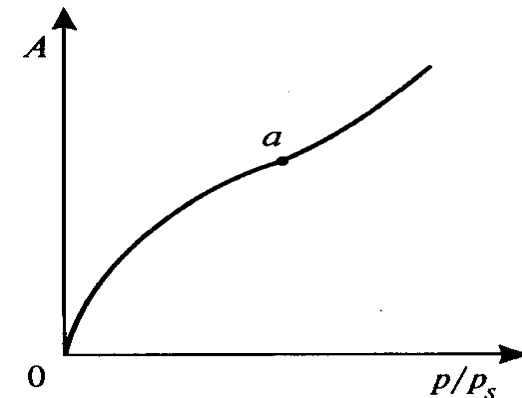
$$\frac{\theta}{1 - \theta} = K_c$$

Коли одношарове заповнення поверхні завершується, A стає рівним A_{∞} $\theta = 1$

Теорії полімолекулярної адсорбції на твердих поверхнях. Теорія Полянї

Теорія Полянї

1. Адсорбція обумовлюється **фізичними** силами.
2. На поверхні адсорбенту **немає активних центрів**, а адсорбційні сили діють поблизу поверхні й утворюють навколо неї з боку газової фази неперервне силове поле.
3. Адсорбційні сили діють на порівняно **великі відстані** (більші за молекулярний радіус адсорбтиву), що дозволяє говорити про існування біля поверхні адсорбенту **адсорбційного об'єму**, який заповнюється при адсорбції молекулами адсорбату.
4. Дія адсорбційних сил у міру віддалення від поверхні зменшується і на деякій відстані стає рівною нулю.
5. Притягання будь-якої молекули поверхнею адсорбенту не залежить від наявності в адсорбційному просторі інших молекул, унаслідок чого і можлива **полімолекулярна** адсорбція.
6. Адсорбційні сили не залежать від температури, тобто зі зміною температури адсорбційний об'єм не змінюється. Зниження адсорбції із зростанням температури пояснюється збільшенням інтенсивності теплового руху адсорбованих молекул, а внаслідок цього і десорбції



Теорії полімолекулярної адсорбції на твердих поверхнях. Теорія Полянї

Теорія Полянї

Адсорбована речовина знаходиться на поверхні в рідкому стані

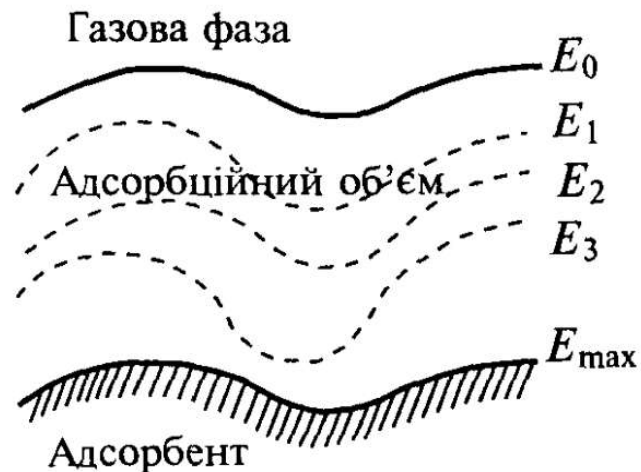
Адсорбційний потенціал характеризує роботу перенесення 1 моля адсорбату з даної точки поля в газову фазу, тобто роботу проти дії адсорбційних сил

$$\alpha = RT \ln\left(\frac{P_s}{p}\right),$$

— тиск насиченої пари над поверхнею рідкого адсорбату за відсутності адсорбенту;

P_p — тиск газової фази, що знаходиться в рівновазі з адсорбентом

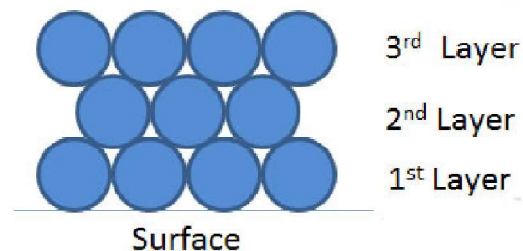
в адсорбційному полі можна виділити еквіпотенціальні поверхні, що мають однаковий адсорбційний потенціал



Langmuir model



Brunauer Emmett Teller (BET) model

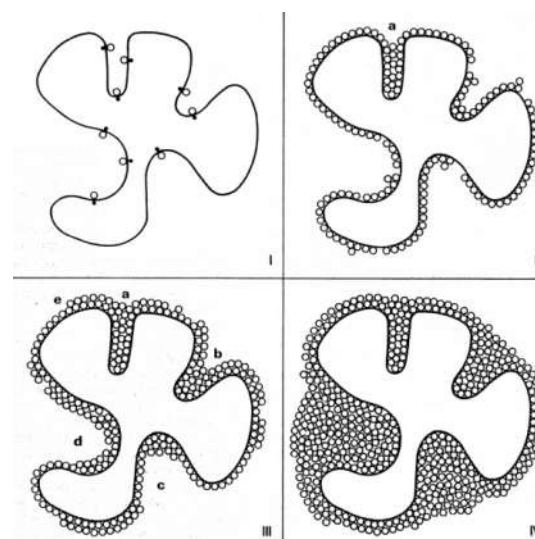
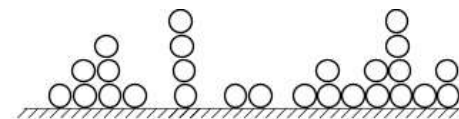


Теорії полімолекулярної адсорбції на твердих поверхнях. Теорія БЕТ

Теорія БЕТ

Брунауер, Еммет і Теллер узагальнили модель Ленгмюра на полімолекулярну адсорбцію

1. На поверхні адсорбенту є рівноцінні в енергетичному відношенні активні центри, які здатні утримувати молекули адсорбтиву.
2. Кожна молекула першого адсорбційного шару являє собою можливий центр для адсорбції і утворення другого адсорбційного шару, кожна молекула другого шару є можливим центром адсорбції у третьому шарі.
3. Взаємодією сусідніх адсорбованих молекул нехтують.
4. Теплота адсорбції в першому шарі може мати особливе значення, яке відображає специфіку взаємодії молекул адсорбату з адсорбентом, тоді як у всіх інших шарах теплота адсорбції дорівнює теплоті конденсації рідкого адсорбату.
5. Конденсація або випаровування мають місце лише на вже покритих або з уже покритих молекулами ділянок поверхні.
6. Припускається, що рівняння Ленгмюра придатне не тільки до першого, але і до інших шарів адсорбтиву.



Теорії полімолекулярної адсорбції на твердих поверхнях. Теорія БЕТ

Теорія БЕТ

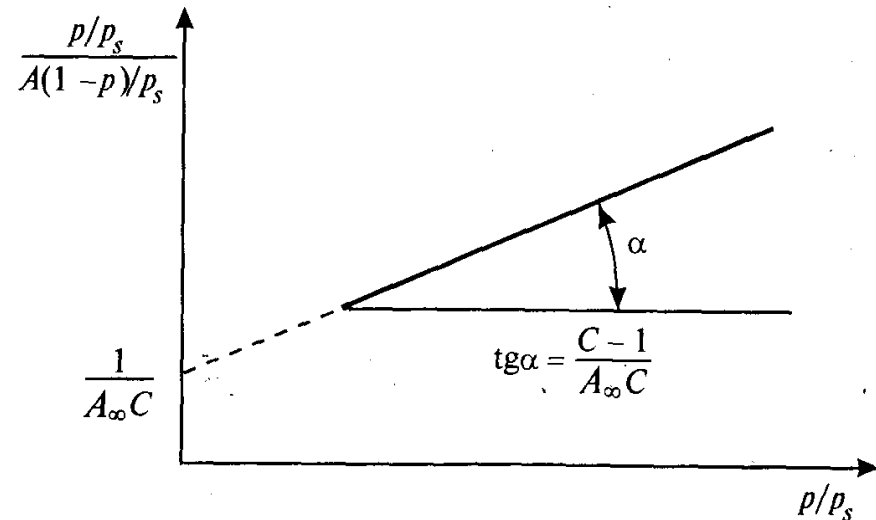
$$A = \frac{A_{\infty} C p / p_s}{(1 - p / p_s) [1 + (C - 1) \cdot p / p_s]}$$

При $p/p_s \ll 1$ рівняння БЕТ
переходить у рівняння Ленгмюра

$$\frac{p}{A(p_s - p)} = \frac{1}{A_{\infty} C} + \frac{C - 1}{A_{\infty} C} \cdot p / p_s$$

C — константа, яка визначається енергією взаємодії адсорбату з поверхнею адсорбенту

p_s — тиск насиченої пари адсорбату



Оптимальна область застосування рівняння БЕТ $0,05 < p/p_s < 0,3$

При наближенні p/p_s до 1 адсорбція ускладнюється **капілярною конденсацією**

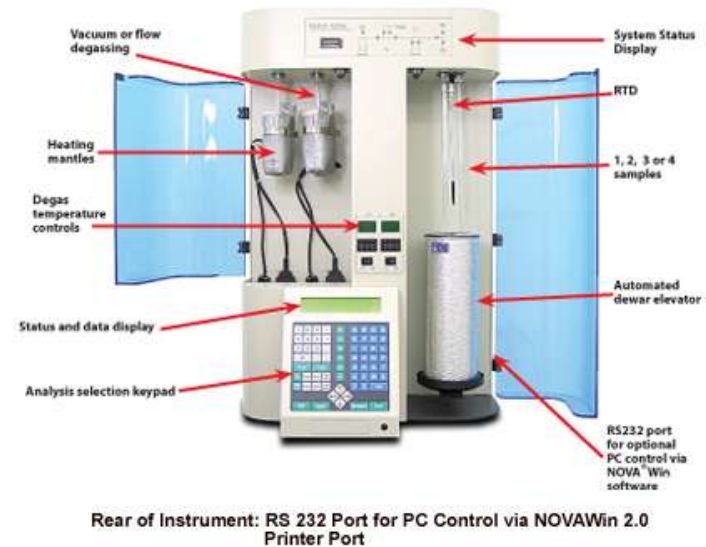
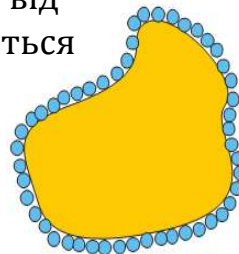
Теорії полімолекулярної адсорбції на твердих поверхнях. Теорія БЕТ

Рівняння Ленгмюра і рівняння БЕТ використовуються для визначення питомої поверхні адсорбентів

$$S_{num} = A_{\infty} \cdot N_A \cdot S_M$$

S_M площа, яку займає одна молекула адсорбату в насиченому адсорбційному шарі

до адсорбції поверхня адсорбенту вільна від молекул адсорбату і поступово заповнюється відповідно до ізотерми адсорбції



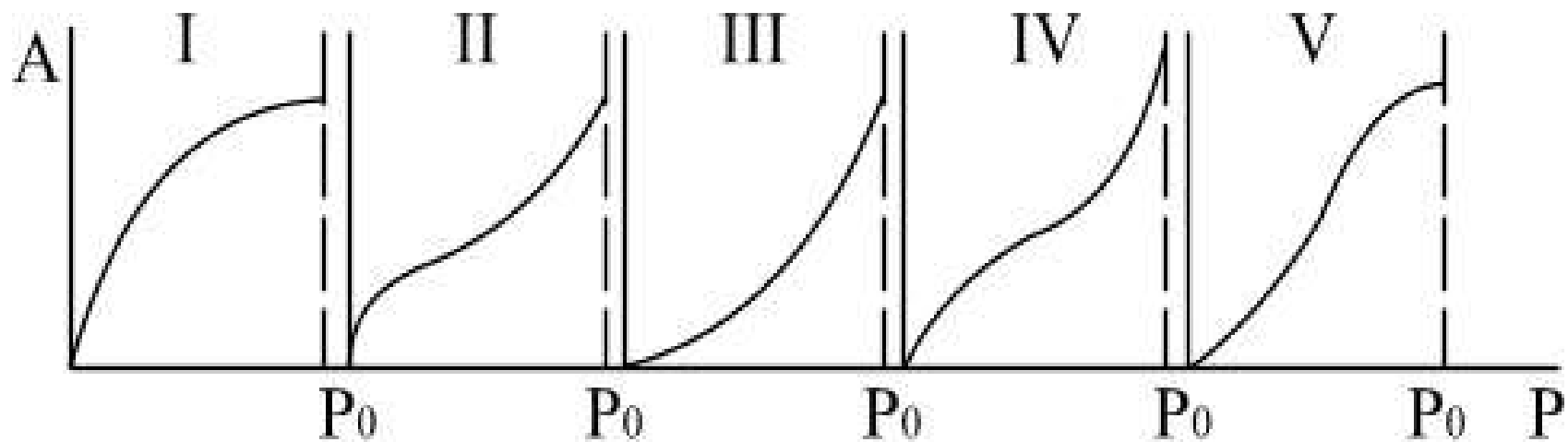
Ємність моношару – кількість адсорбату, яка розміщується в повністю заповненому адсорбційному шарі товщиною в 1 молекулу – моношарі – на поверхні одиниці маси (1 г) твердого тіла.

Для гексагонального щільного моношару азоту при 77 К площа молекули азоту становить $16,2 \text{ \AA}^2$

При адсорбції з рідких розчинів поверхня адсорбенту завжди повністю зайнята молекулами розчинника і розчиненої речовини
При обмінній молекулярній адсорбції з розчинів відбувається перерозподіл компонентів між об'ємом розчину і поверхневим шаром

Теорії полімолекулярної адсорбції на твердих поверхнях. Ізотерми

Класифікація ізотерм адсорбції



I- мономолекулярна адсорбція

II- для адсорбатів, молекули яких взаємодіють з поверхнею адсорбенту сильніше, ніж між собою

III- для адсорбатів, молекули яких взаємодіють між собою сильніше ніж з поверхнею адсорбенту

IV і V спостерігаються на адсорбентах з капілярно-пористою структурою



Зв'язок величин питомої площі поверхні та розмірів частинок матеріалу

Розрізняють шість основних типів ізотерм адсорбції

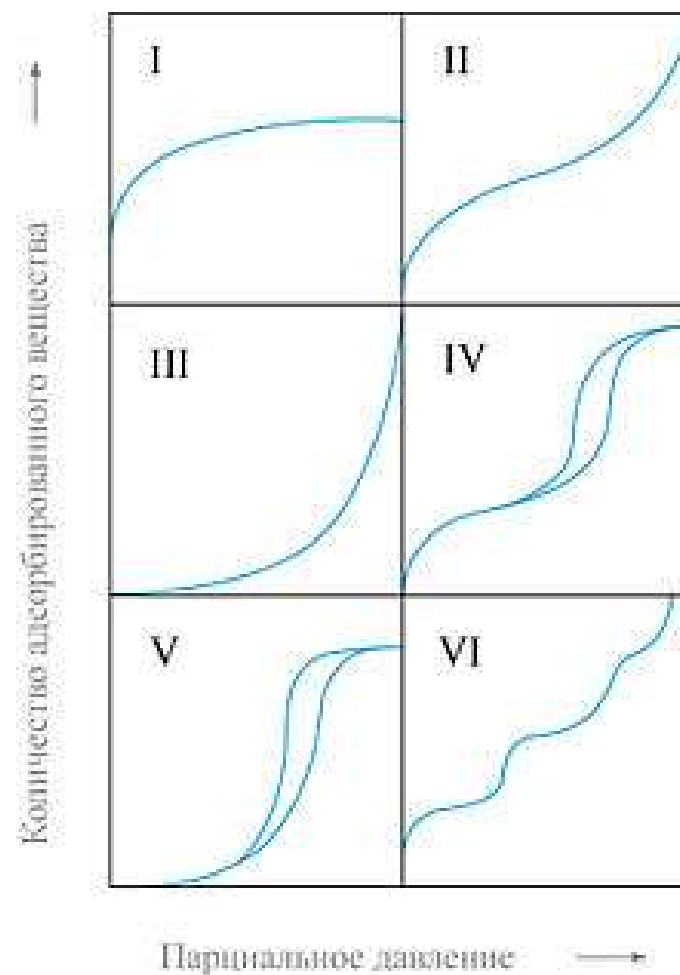
Тип I мікропористі тверді тіл з відносно малою часткою зовнішньої поверхні.

Тип II вказує на полімолекулярного адсорбцію на непористих або макропористих адсорбентах.

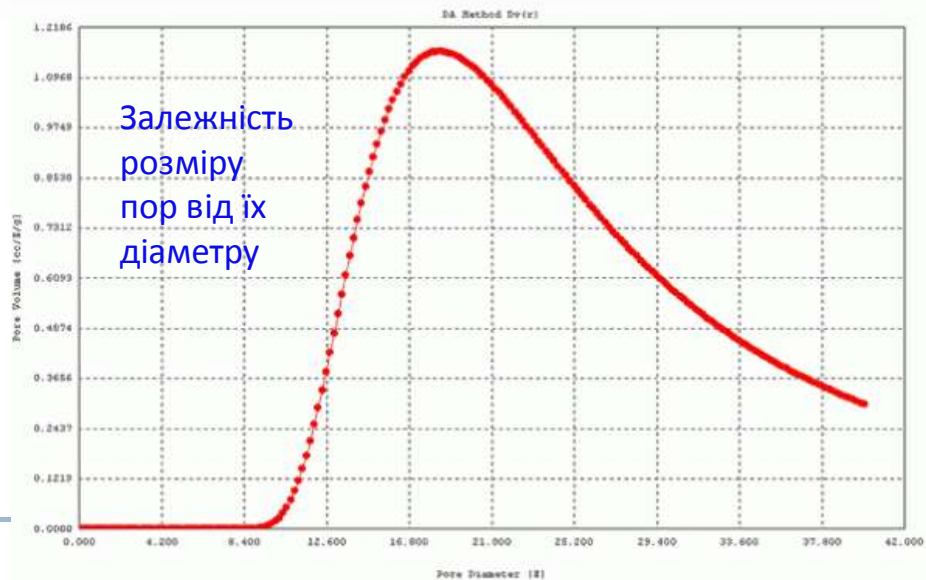
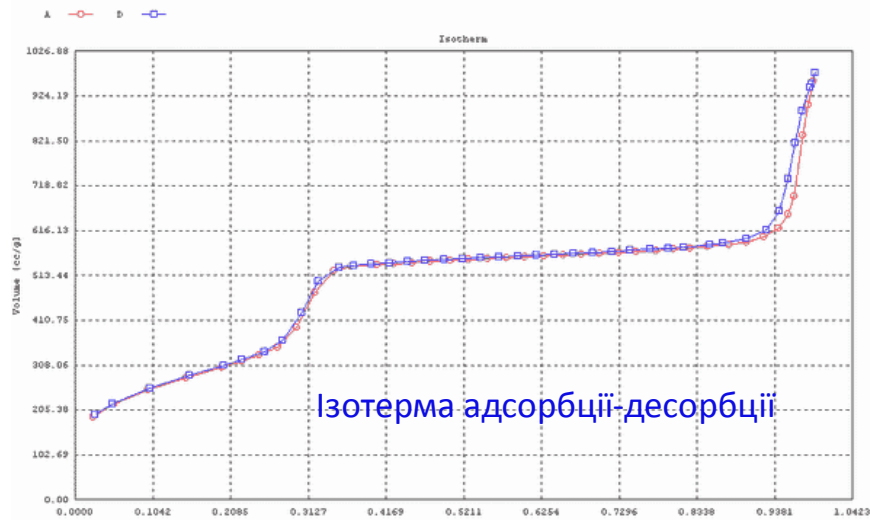
Тип III характерний для непористих сорбентів з малою енергією взаємодії адсорбент-адсорбат.

Типи IV і V аналогічні типам II і III, але для пористих адсорбентів.

Тип VI характерний для непористих адсорбентів з однорідною поверхнею.



Зв'язок величин питомої площі поверхні та характеристик пористості матеріалу

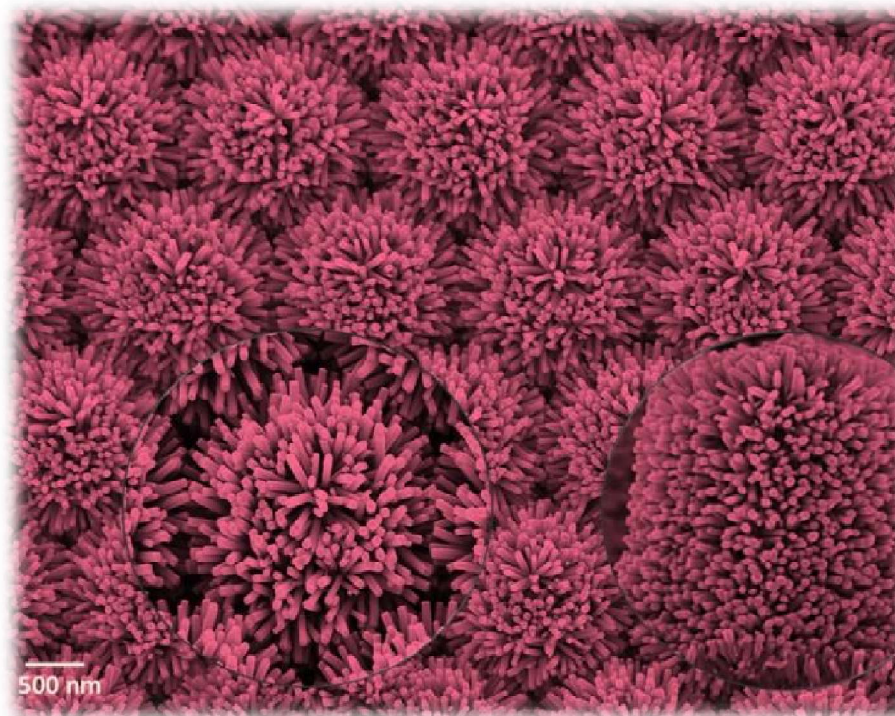


$$d = \frac{6}{S_{\text{ред}} \cdot \rho}$$

Лекція 5

Явища на границі розділу рідина- тверде тіло

1. Поверхневі явища на межі розділу тверде тіло-рідина
 2. Поверхнево-активні речовини
 3. Адсорбція поверхнево-активних речовин
 4. Поверхневі явища на межі поділу тверде тіло-рідина
 5. Розчини. Вода
 6. Подвійний електричний шар
 7. Теорії будови подвійного електричного шару
 8. Міцела
 9. Критична концентрація міцелоутворення
 10. Електрична будова міцели
 11. Характеристичні потенціали подвійного електричного шару
1. Рівень кислотності рН
 2. Фактори , що впливають на ПЕШ
 3. Вплив електролітів на ПЕШ
 4. Вплив рН на ПЕШ. Ізоелектрична точка



Поверхневі явища на межі розділу тверде тіло-рідина

Адсорбція залежить від природи розчинника і розчиненої речовини та значень величин поверхневого натягу цих речовин.

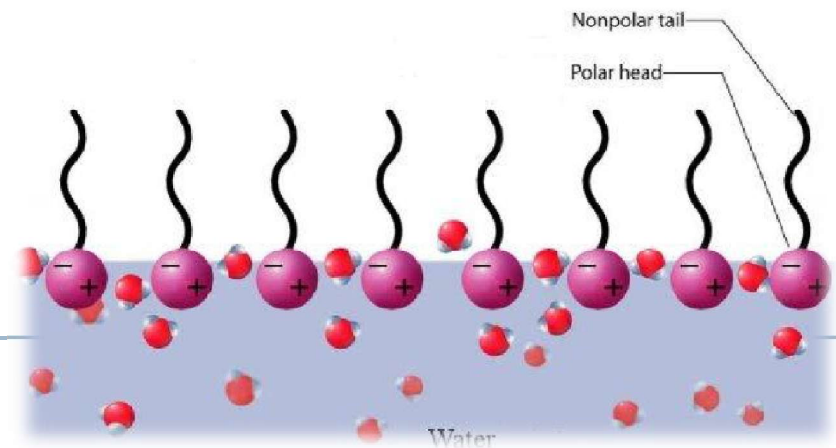
Якщо поверхневий натяг розчинника більший від поверхневого натягу розчиненої речовини, то ця *речовина накопичується на поверхні розділу фаз*

$$\sigma_{\text{ПАР}} < \sigma_{\text{H}_2\text{O}}$$

Здатність розчиненої речовини змінювати поверхневий натяг – *поверхнева активність*

$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

Речовини, які зменшують поверхневий натяг межі розділу фаз, називаються поверхнево-активними речовинами (ПАР)



Поверхнево-активні речовини

Поверхнево-активні речовини (ПАР)

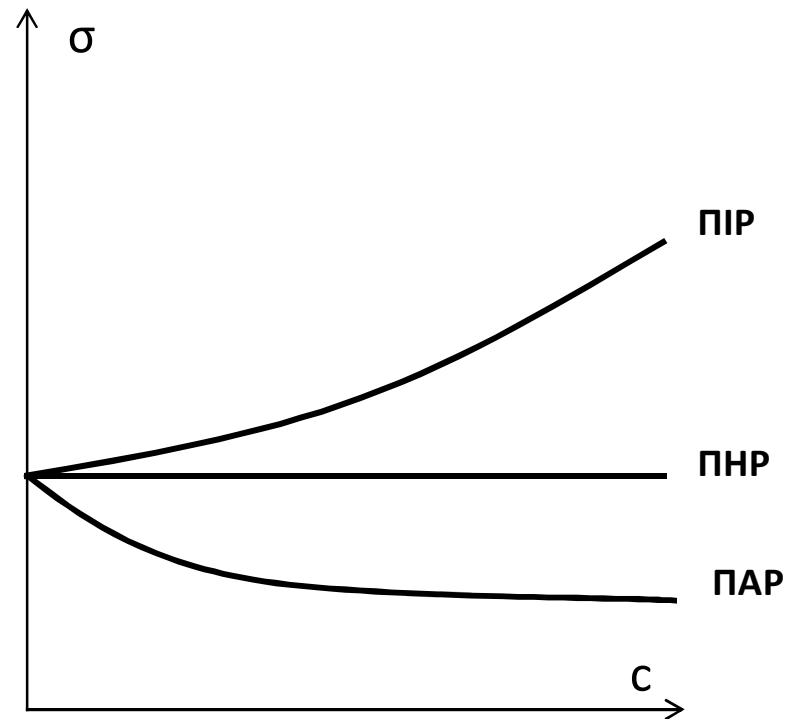
$\sigma_{\text{розчину}} < \sigma_{\text{розчинника}}$, $g > 0$.
спирти, органічні кислоти, складні ефіри,
білки, холестерин, жири, ліпіди, мила.

Поверхнево-інактивні речовини (ПІР):

$\sigma_{\text{розчину}} > \sigma_{\text{розчинника}}$; $g < 0$.
неорганічні кислоти, основи, солі, гліцерин

Поверхнево-неактивні речовини (ПНР):

не змінюють поверхневий натяг розчинника.
 $\sigma_{\text{розчину}} = \sigma_{\text{розчинника}}$, $g = 0$. **сахароза**.



Поверхнево-активні речовини

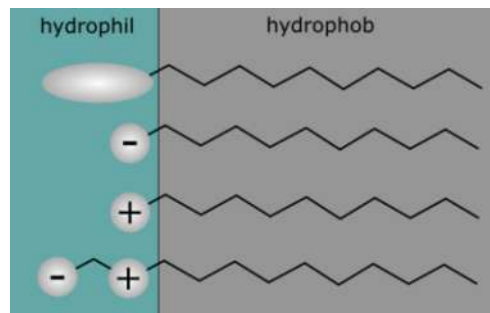
Молекула ПАР складається з:

Неполярної гідрофобної вуглеводневої групи ("хвіст")

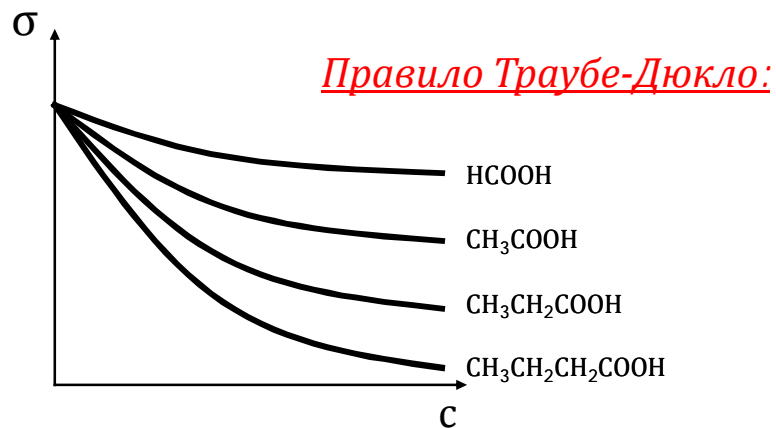
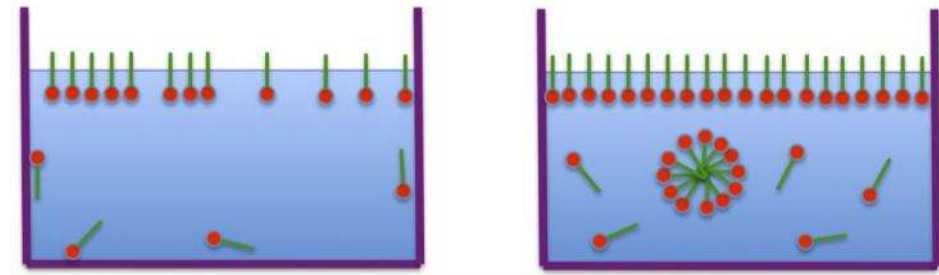
Полярної гідрофільної групи ("голова"): $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}$, $-\text{NH}_2$

Типи ПАР:

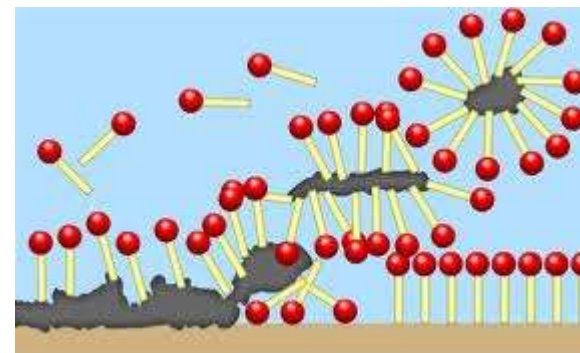
неіонні
аніонні
катіонні
амфотерні



ПАР орієнтуються полярними групами до води, а неполярні (карбон-гідрогенний радикал) виштовхуються у газову фазу (повітря).



При подовженні ланцюга на групу-CH₂ – в здатність до адсорбції зростає в 3,2 рази



Адсорбція поверхнево-активних речовин

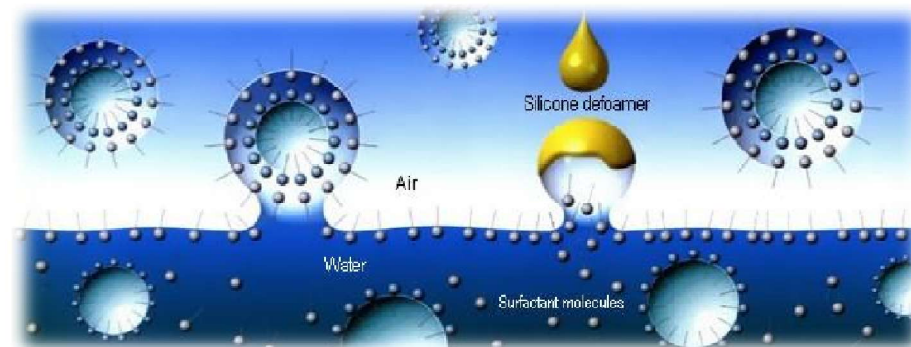
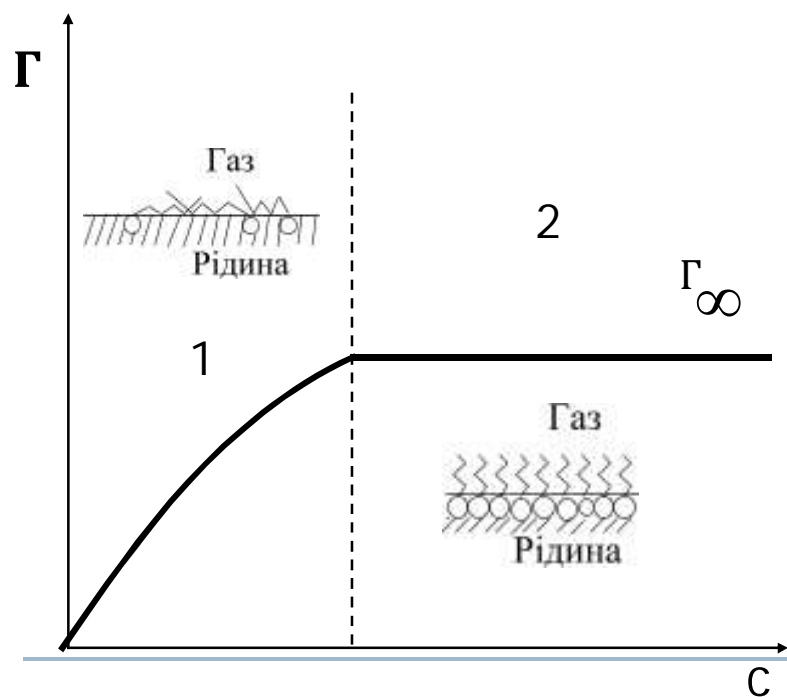
$$\tilde{A} = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} \cdot \frac{C}{RT}$$

Γ - кількість адсорбованого речовини [моль/м²]

C - молярна концентрація розчину [моль / л]

R - універсальна газова стала = 8,31 Дж / моль.К.

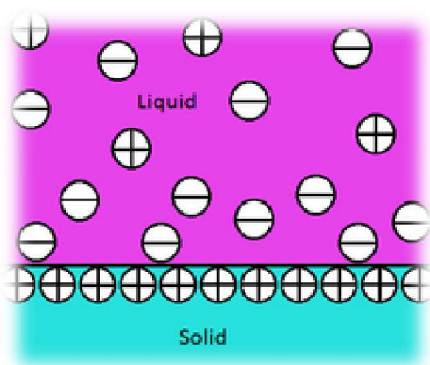
$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$ - поверхнева активність розчиненої речовини



Поверхневі явища на межі поділу тверде тіло-рідина

Правило Панета-Фаянса

З розчину **адсорбуються** ті іони, які **входять в склад** кристалічної решітки сорбенту або утворюють з ним малорозчинну сполуку



Знак заряду поверхні AgI (крист.) отриманого за реакцією може бути різним:



а) $n \text{AgNO}_3 = n \text{KI}$: поверхня осаду не заряджена;

б) $n \text{AgNO}_3 > n \text{KI}$: надлишок срібла Ag^+ - знак осаду позитивний

в) $n \text{AgNO}_3 < n \text{KI}$: надлишок йоду I^- - знак осаду негативний

Розчини

Розчин – гомогенна термодинамічна стійка система змінного складу, яка складається з двох або більше компонентів. Склад компонентів в розчинах може змінюватись у досить широких межах, тому розчини можуть мати властивості або механічних сумішей або за умови хімічної взаємодії між компонентами, хімічних сполук

Розчини - рідкі, газоподібні та тверді

Розчин, у якому речовина при даній температурі не розчиняється - *насичений*

Розчинення - перехід молекул речовини з однієї фази в іншу (розчин). Відбувається в результаті взаємодії атомів (молекул) розчинника і розчиненої речовини і супроводжується збільшенням ентропії при розчиненні твердих речовин і її зменшенням при розчиненні газів.

Електроліти – розчини лугів, кислот, солей, провідники другого роду

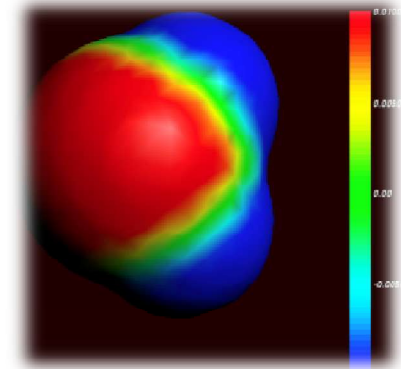
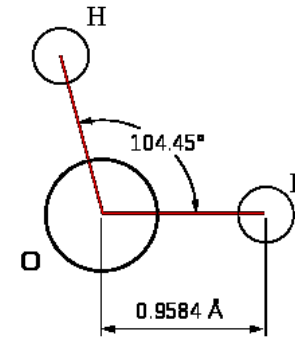
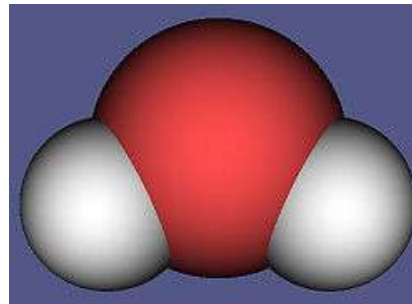
Здатність речовин розчинятись при контакті з розчинником залежить від зміни енергії Гіббса ΔG

$$\Delta G = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{де } \Delta H_m \text{ – теплота розчинення}$$



Один з компонентів розчину – **розчинник** (найчастіше вода)

Властивості води визначають перебіг реакцій окиснення – відновлення, гідролізу, гідратації

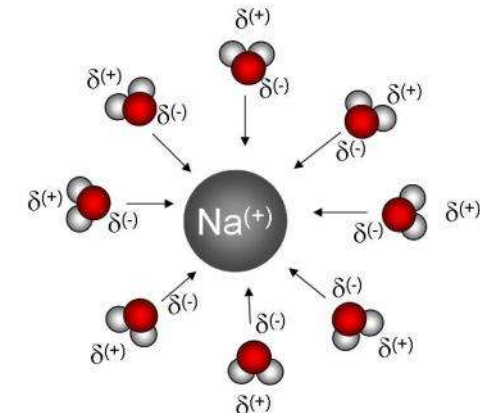
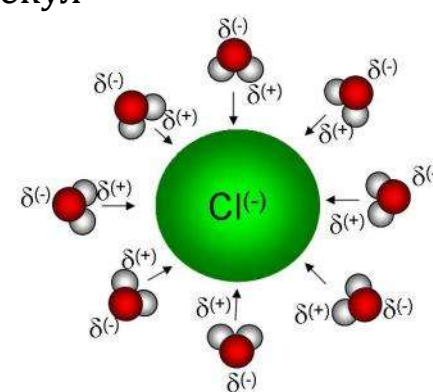


Гідратація - приєднання молекул води до молекул або іонів, є окремим випадком **сольватації** - приєднання до молекул або іонів речовин молекул розчинника.

На відміну від гідролізу гідратація не супроводжується утворенням водневих або гідроксильних іонів.

Гідратація у водних розчинах приводить до утворення стійких і нестійких сполук води з розчиною речовиною (**гідратів**);

Гідратація обумовлює стійкість іонів в розчинах і утрудняє їх асоціацію і є рушійною силою **електролітичної дисоціації**



Подвійний електричний шар

Механізми утворення подвійного електричного шару

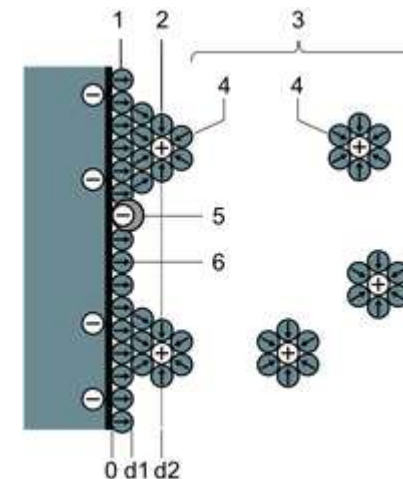
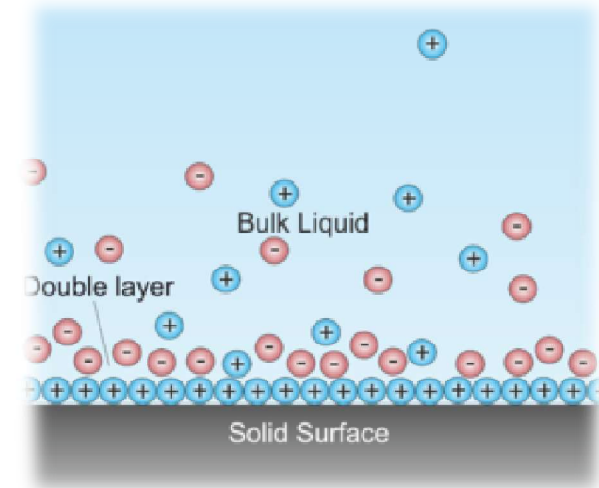
Диссоціативний - ПЕШ утворюється в результаті переходу електронів або іонів з однієї фази в іншу (при емісії електронів з поверхні металу утворюється електронна хмара); аналогічно утворюється ПЕШ на міжфазній поверхні між розчином та частинкою – в розчинник переходять іони, що сильніше гідратуються; в результаті на поверхні колоїдних часток утворюється надлишок потенціаловизначальних іонів, який компенсується надлишком іонів протилежного знаку (протиіонів), локалізованих на межі розділу фаз в об'ємі дисперсійного середовища (**автоадсорбція**).

Асоціативний – ПЕШ утворюється при селективній адсорбції в міжфазному шарі потенціаловизначальних іонів, що входять до складу речовини дисперсної фази.

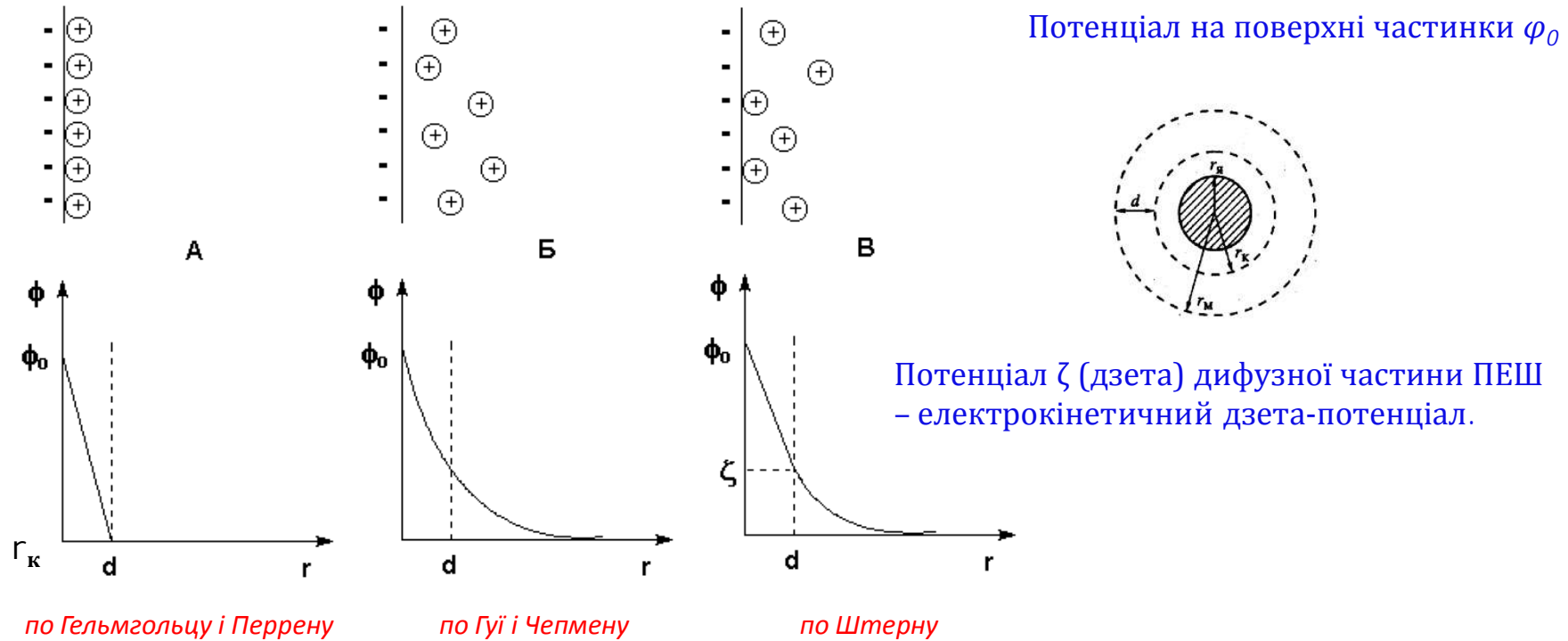
Приклад – адсорбція іонів електролітів.

Орієнтаційний – ПЕШ утворюється в результаті орієнтації полярних молекул (частинок) всередині фаз, для забезпечення мінімального значення поверхневого натягу на межі розділу.

Приклад – адсорбція недисоційованих полярних молекул в розчині



Теорії будови подвійного електричного шару



Ефективна товщина дифузного шару
теорія Дебая-Хюккеля

$$d = \sqrt{\frac{\varepsilon k_A}{8\pi N_A \hat{e} e^r}} \cdot \sqrt{\frac{T}{I}}$$

Ефективна товщина дифузного шару протиіонів та ефективний радіус міцели залежать від іонної сили розчину (I) та від температури (T): розміри d і $r_m = r_k + d$ збільшуються при нагріванні та зниженні іонної сили.

Міцела

Міцела - кінетична та структурна одиниця золю

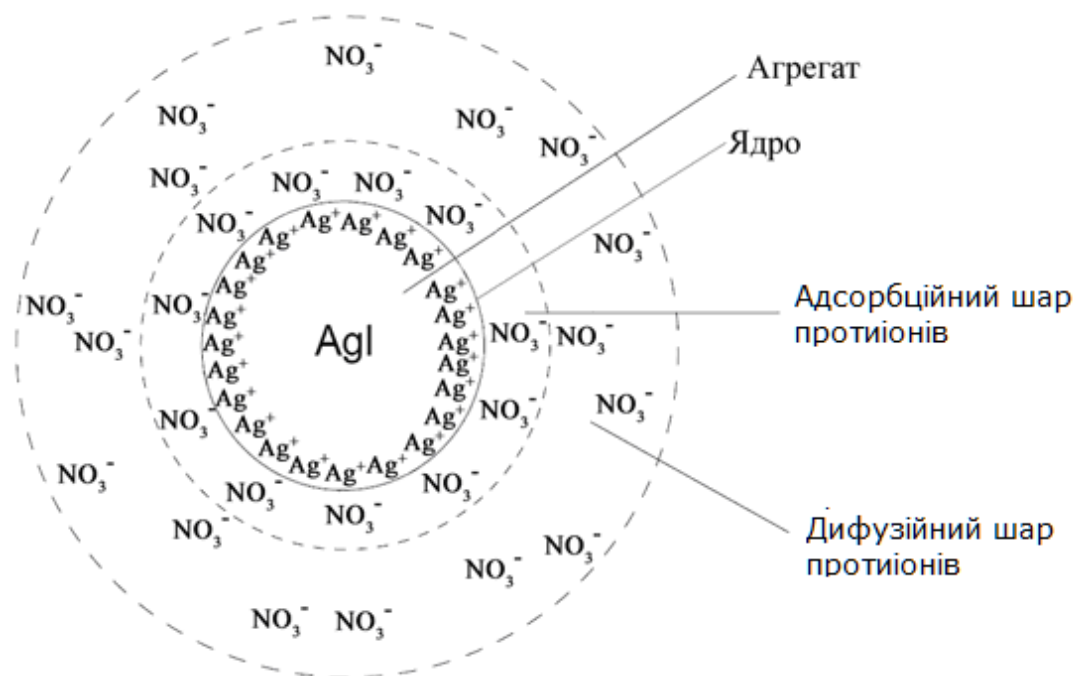
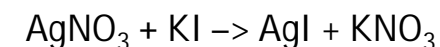
В основі міцели лежить нерозчинний в дисперсійному середовищі **агрегат**, який складається з m атомів речовини дисперсної фази.

Поверхня агрегату завдяки вибірковій адсорбції іонів електроліту або орієнтуванню полярних молекул на міжфазній границі межі набуває **заряду**.

На поверхні твердої фази адсорбуються іони, що входять до її складу (**ізоморфні**).

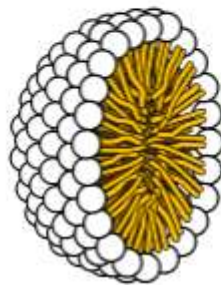
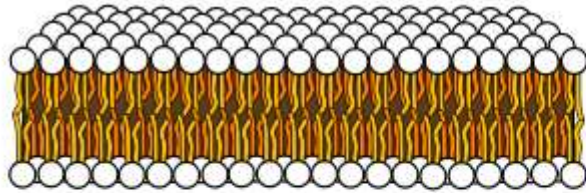
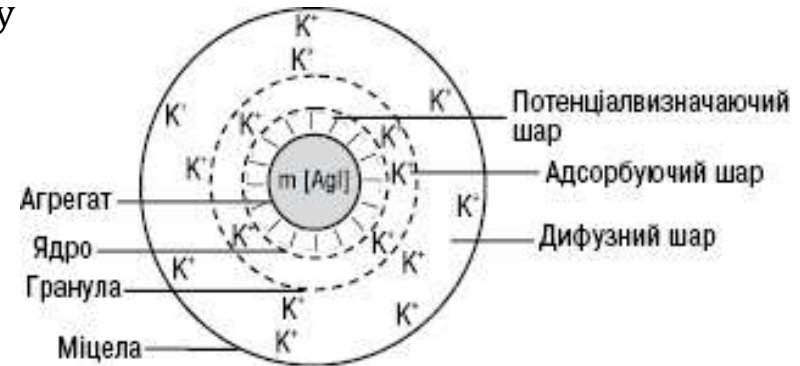
n іонів, які надають заряд агрегату, утворюють шар, який називається **потенціаловизначаючими**.

Агрегат із потенціалвизначаючим шаром іонів складає **ядро міцели**

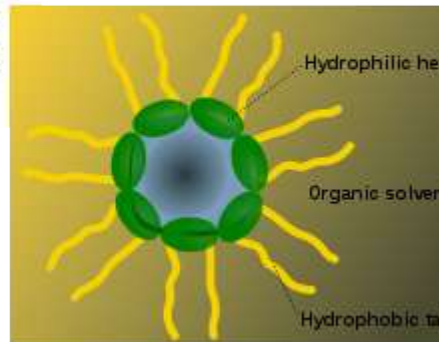


Критична концентрація міцелоутворення

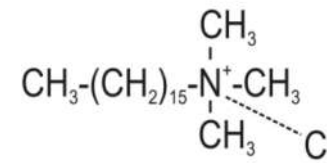
Будь-яка система прагне до максимуму ентропії, тому при досягненні деякої критичної концентрації міцелоутворення (ККМ) для іонів ПАР вони починають утворювати **асоціати-міцели**. Утворення міцел веде до звільнення частини структурованої води що зменшує вільну енергію системи та є термодинамічно вигідним



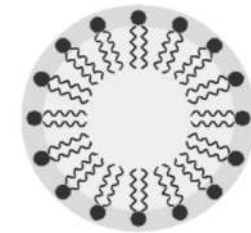
Пряма міцела



Зворотня міцела



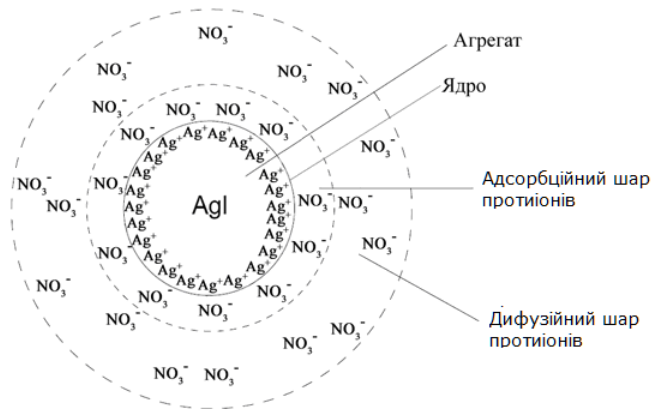
a)



б)

хлорид цетилтриметиламонію СТМА-СІ

Електрична будова міцели

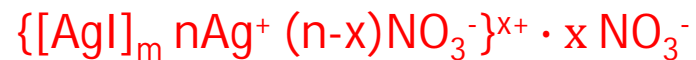
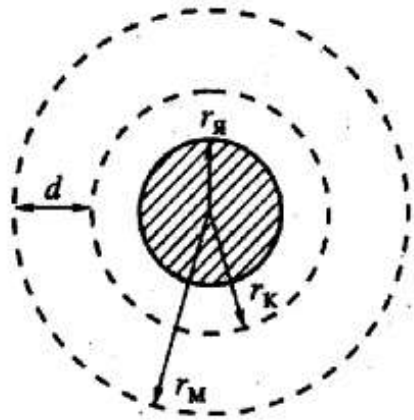


Протиіони розташовуються в два шари - щільний і дифузний, і що поверхнею ковзання частинки в розчині є границя розділу між цими шарами

Перша сфера - поверхня ядра з параметрами Q і $r_{я}$

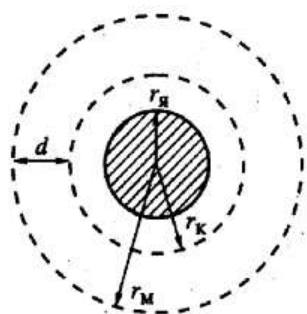
Друга сфера - поверхня колоїдної частинки з радіусом r_k і зарядом $Q - x$ (x - загальний заряд тих протиіонів, які залишаються в дифузному шарі).

Третя сфера - це умовна поверхня, до якої можна «прив'язати» заряд дифузної частини протиіонів (x).



Характеристичні потенціали подвійного електричного шару

Потенціал на поверхні частинки- **φ-потенціал** (фі-потенціал): $\Psi_{\text{я}}^o = \frac{k}{\varepsilon} \left(\frac{Q}{r_{\text{я}}} - \frac{Q-x}{r_{\text{к}}} - \frac{x}{r_{\text{м}}} \right) \equiv \varphi$



Потенціал на межі ковзання між щільним та дифузним шарами протийонів **ζ-потенціал** (дзета-потенціал):

$$\Psi_{\text{е}}^o = \frac{k}{\varepsilon} \left(\frac{Q}{r_{\text{е}}} - \frac{Q-x}{r_{\text{е}}} - \frac{x}{r_{\text{і}}} \right) \equiv \xi$$

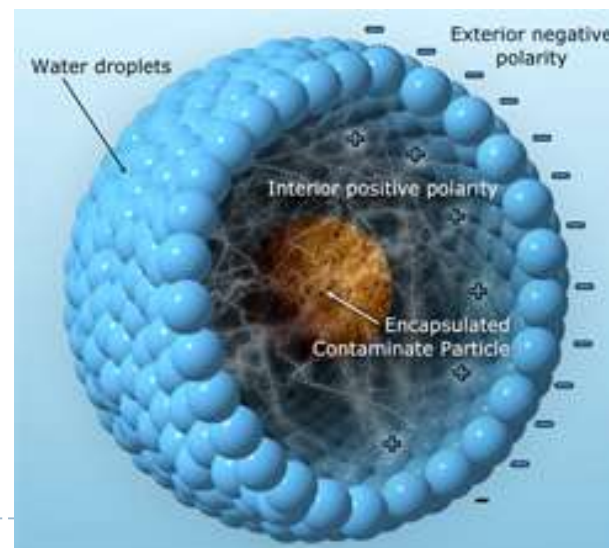
Потенціал на поверхні радіуса $r_{\text{м}}$ рівний нулю - **міцела** в цілому **електронеутральна**:

$$\Psi_{\text{і}}^o = \frac{k}{\varepsilon} \left(\frac{Q}{r_{\text{і}}} - \frac{Q-x}{r_{\text{і}}} - \frac{x}{r_{\text{і}}} \right) = 0$$

Іонна сила розчину - міра інтенсивності електричного поля, створюваного іонами в розчині. Рівна півсумі добутків концентрації всіх іонів в розчині на квадрат їх заряду.

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_{\text{B}=1}^n c_{\text{B}} z_{\text{B}}^2$$

де c_{B} - молярна концентрації іонів (моль/л),
 z_{B} заряди іонів



Рівень кислотності pH

pH (Водневий показник) — величина, що є мірою активності іонів водню (H^+) в розчині, тобто ступінь кислотності або лужності цього розчину.

Для розведених розчинів використовують термін «концентрація» замість «активність» у цьому визначенні.

$$K_d = \frac{[A]^x \times [B]^y}{[A_x B_y]}$$

У водних розчинах активність іонів водню визначається константою дисоціації води ($K_w = 1.011 \times 10^{-14}$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$) та взаємодією з іншими іонами в розчині. Нейтральний розчин (де активність іонів водню дорівнює активності гідроксильних груп OH^-) має значення pH, що дорівнює 7.

Водні розчини із значенням pH, меншим ніж 7, вважаються кислотними, із значенням pH більшим 7 — лужними.

Формула для обчислення величини pH $pH = -\lg [H^+]$

$[H^+]$ показує концентрацію іонів H^+ (для водних розчинів - іонів гідроксонію $[H_3O^+]$), виміряну в молях на літр



Фактори , що впливають на ПЕШ

При постійному розмірі частинок на заряд частинки χ впливають два чинники – **кількість** адсорбованих **потенціаловизначальних іонів** (Q) і **розподіл протиіонів** між щільним і дифузним шарами (чим більшою є частка «дифузних» протиіонів, тим менше значення q_{nl})

Ці фактори залежать від

$$d = \sqrt{\frac{\epsilon k_A}{8\pi N_A \hat{e} e^r}} \cdot \sqrt{\frac{T}{I}}$$

температури

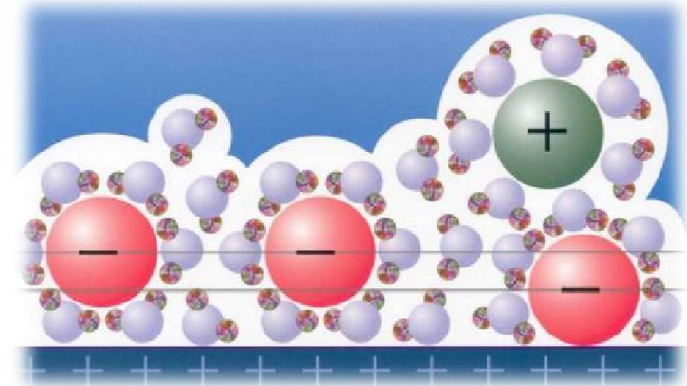
Підвищення температури призводить до розширення дифузного шару навіть при сталому складі протиіонів. Набуваючи високої теплової енергії, частина протиіонів переходить з щільного шару в дифузний, тому збільшується і заряд частинки χ (через зниження q_{nl}). Ці фактори викликають зростання ζ -потенціалу

розбавлення системи

При збільшенні об'єму дисперсної системи за рахунок додавання чистого розчинника (наприклад, води) знижується іонна сила розчину

додавання електролітів

Підвищується іонна сила в результаті чого зменшується товщина дифузного шару d і відбувається зміна розподілу протиіонів між щільним і дифузним шарами у бік щільного шару (зменшення заряду колоїдної частинки χ), що призводить до зниження ζ -потенціалу. Якщо зниження значне, дисперсні частинки почнуть коагулювати.



Вплив електролітів на подвійний електричний шар

По відношенню до кристалу електроліти поділяються на:

Індиферентні – їх іони не можуть добудувати кристалічну решітку твердої частинки (тобто не містять іони, що утворюють кристал); іони цих електролітів не можуть бути потенціаловизначальними, а значить не можуть поміняти потенціал поверхні φ_0 .

Неіндиферентні – їх іони можуть добудувати кристалічну решітку частинки, іони цих електролітів можуть бути потенціаловизначальними, і можуть змінити термодинамічний потенціал поверхні φ_0 .

Вплив електролітів на ζ - потенціал

не змінюють φ_0 ; додавання приводить до звуження ПЕШ і зменшення ζ -потенціалу;

Індиферентні впливає на ПЕШ той іон електроліту, у якого знак такий же як у протийона **іон-конкурент**; чим більше заряд іона-конкурента, тим сильніше він стискає ПЕШ; іон-конкурент із зарядом 3 і більше і доданий у великій кількості, викликає перезарядку колоїдної частинки (адсорбційну перезарядку)- змінюється знак ζ - потенціал, при незмінному φ_0

змінюють φ_0 ; додавання неіндиферентного електроліту приводить до стиску ПЕШ-

Неіндиферентні зменшення ζ -потенціалу;

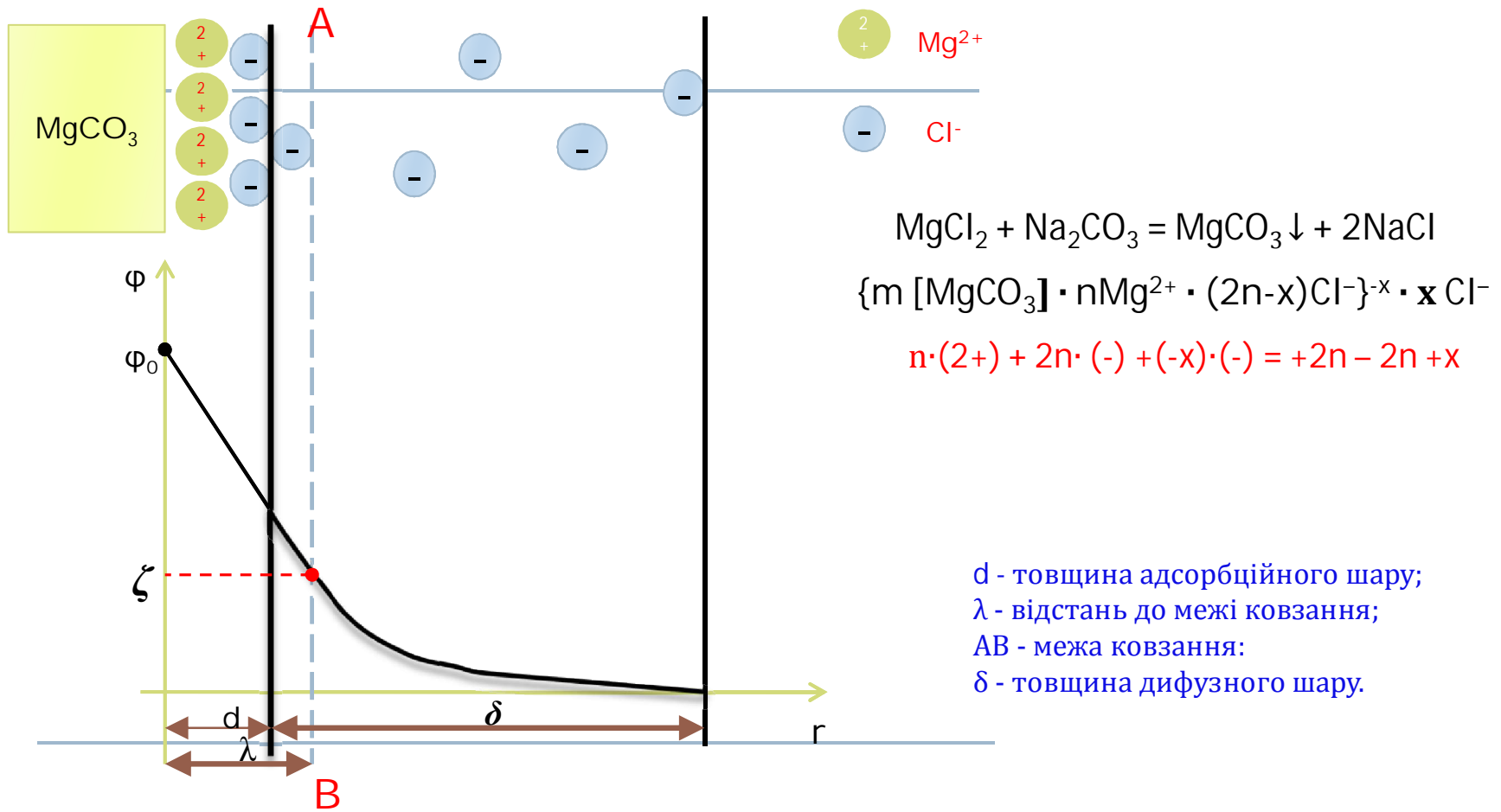
Ті, які утворюють ПЕШ (Стабілізатори) підвищують φ_0 , при додаванні в великій кількості знижують ζ -потенціал аж до 0

Їх іони мають знак протилежний до потенціаловизначальних

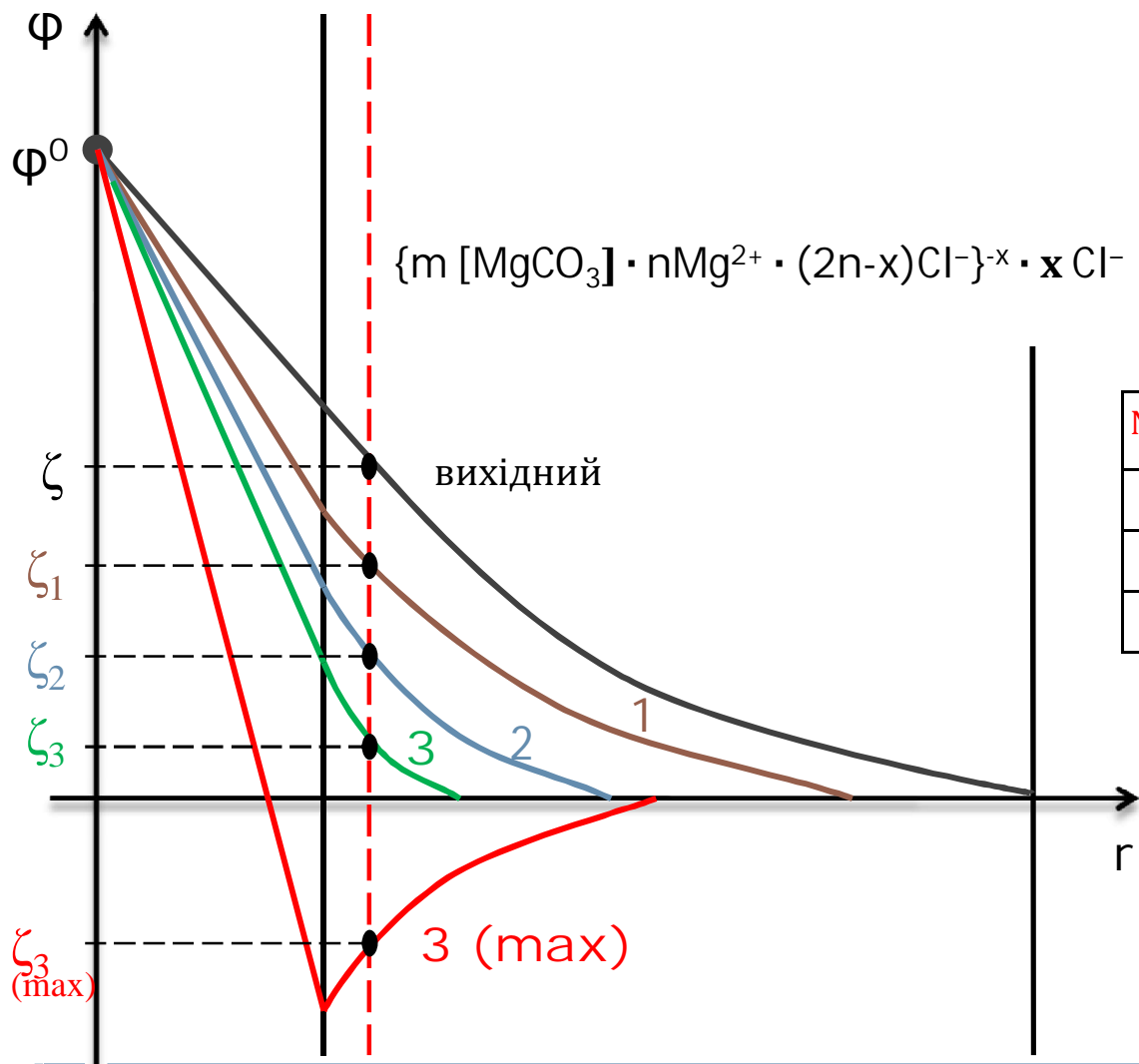
знижують φ_0 , при додаванні в великій кількості викликає перезарядку поверхні частинки - хімічну перезарядку (змінюється знак φ_0 і ζ -потенціалу на протилежний)



Вплив електролітів на подвійний електричний шар



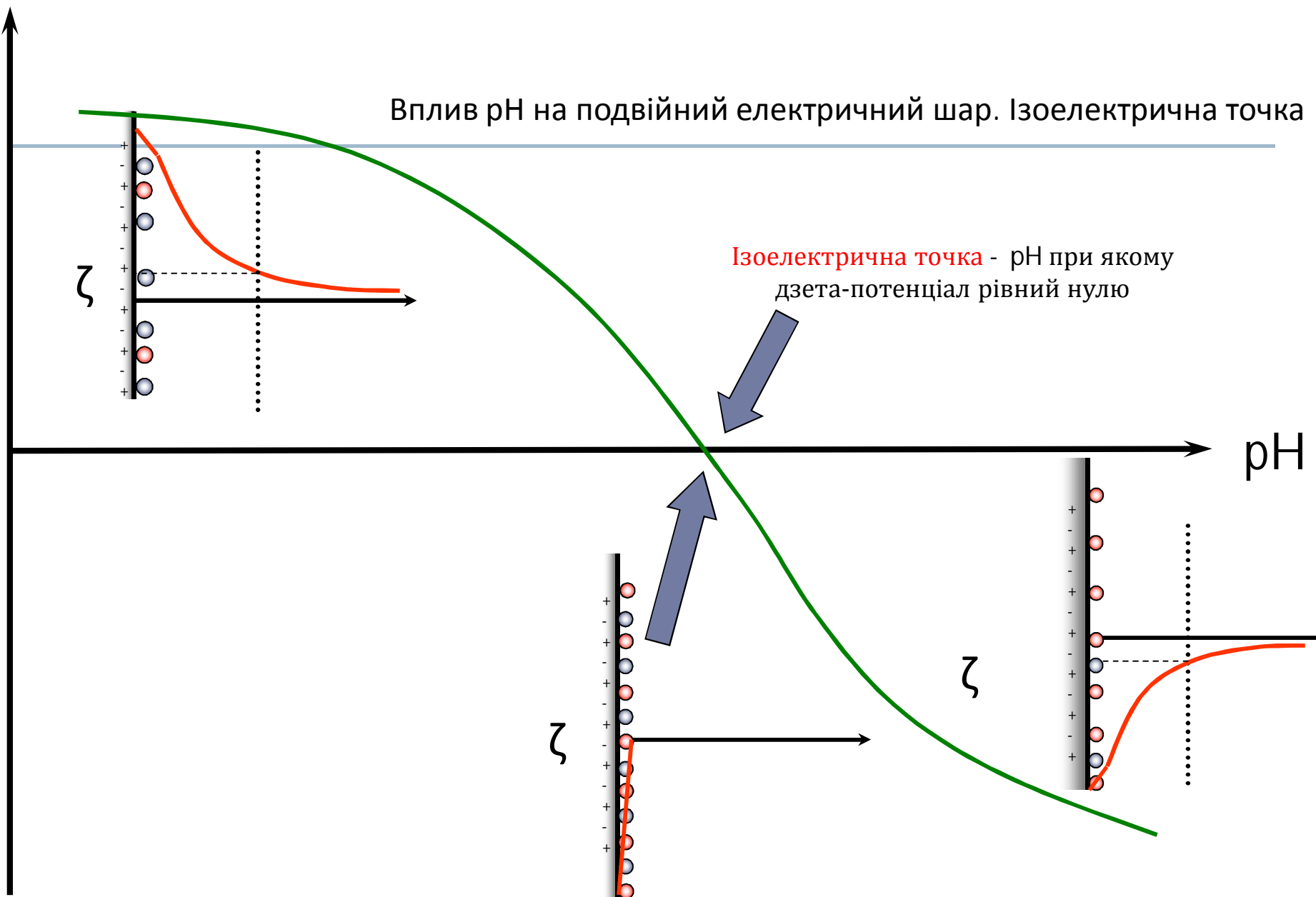
Вплив електролітів на подвійний електричний шар



№	електроліт	іон-конкурент
1	CuI_2	I^-
2	K_2SO_4	SO_4^{2-}
3	Na_3PO_4	PO_4^{3-}

У випадку 3 (max) змінився знак ζ -потенціалу (відбулася перезарядка колоїдної частинки).

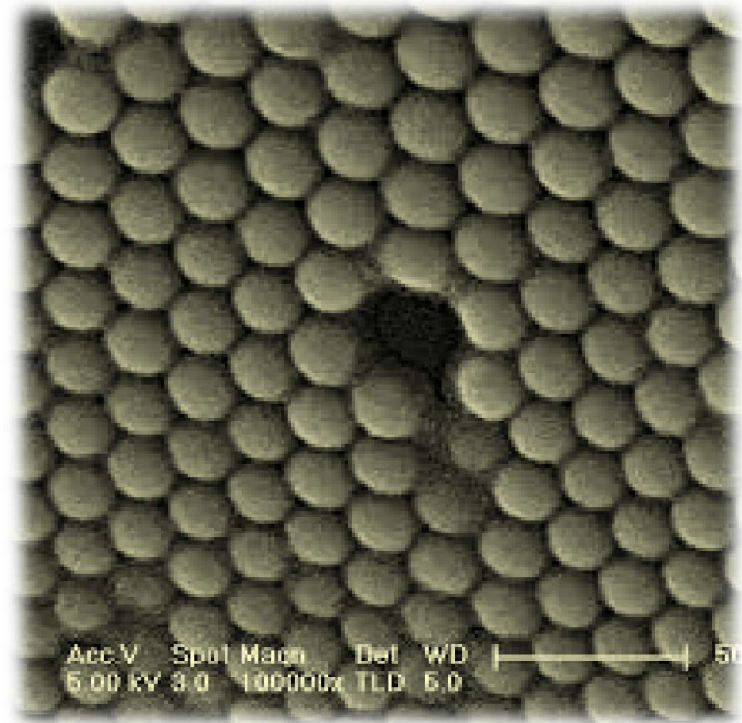
Вплив рН на подвійний електричний шар. Ізоелектрична точка



Лекція 6

Емісійні явища на поверхні твердих тіл

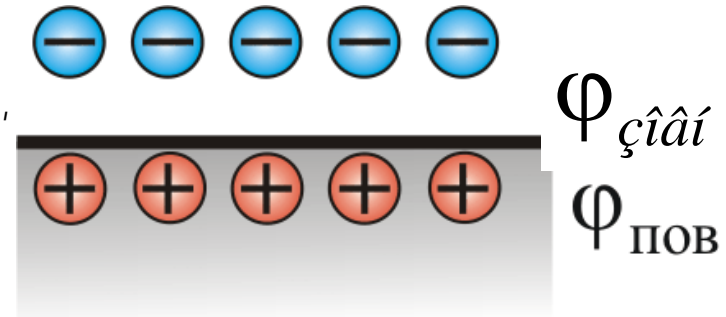
1. Емісійні явища
2. Емісія електронів з провідників
3. Фотоелектронна емісія
4. Термоелектронна емісія
5. Автоелектронна емісія
6. Струм термоелектронної емісії з поверхі напівпровідника
7. Термодинамічна робота виходу
8. Термодинамічна робота виходу в напівпровідниках р і n типів



Емісійні явища

Емісія електронів з провідників

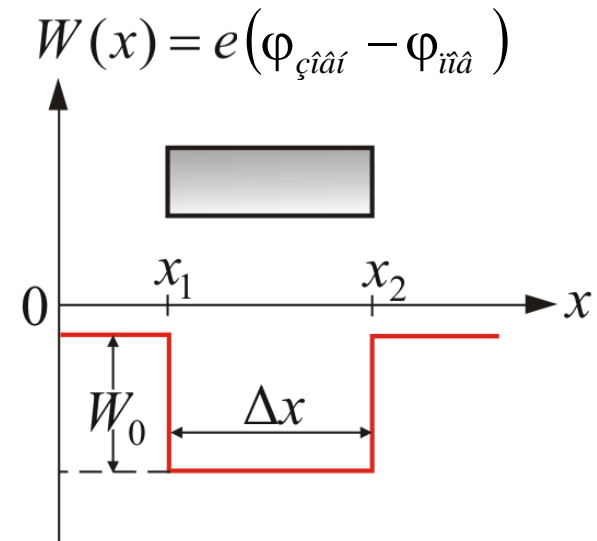
Електрон вільний тільки в межах металу.
Як тільки він переходить границю розділу «метал - вакуум»,
виникає кулонівська сила притягання між електроном і
утвореним на поверхні надлишковим позитивним зарядом



Поблизу поверхні утворюється
електронна хмара, і на межі розділу
формується подвійний електричний шар
з різницею потенціалів $(\varphi_{\text{сiâi}} - \varphi_{\text{iâ}})$

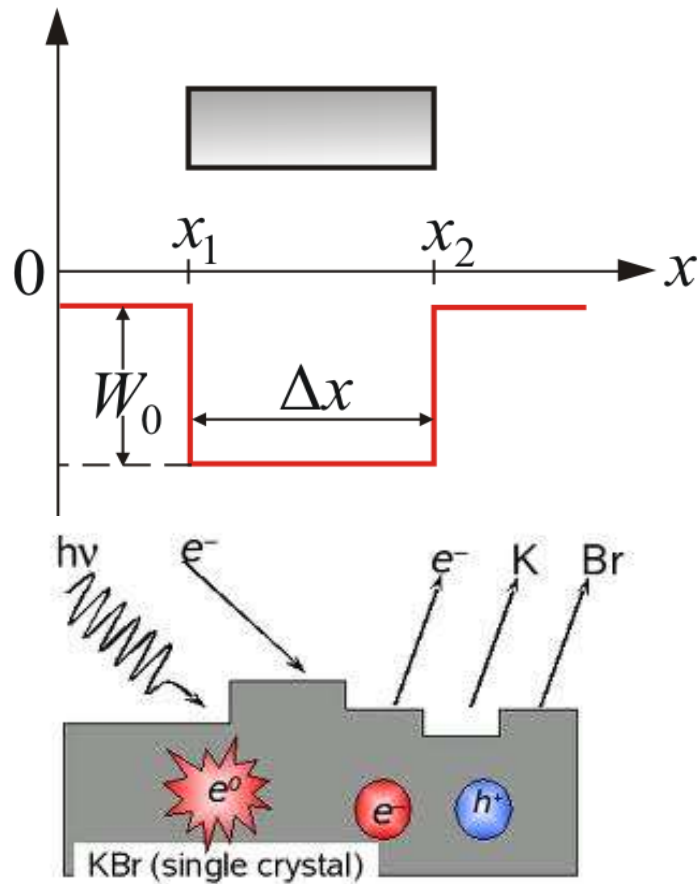
У зайнятому металом об'ємі утворюється потенціальна
енергетична яма

За межами металу електрон набуває енергії W_0 . Це
енергія притягання, тому $W_0 < 0$



Емісія електронів з провідників

Для того, щоб залишити метал, електрон повинен подолати потенціальний бар'єр і виконати роботу



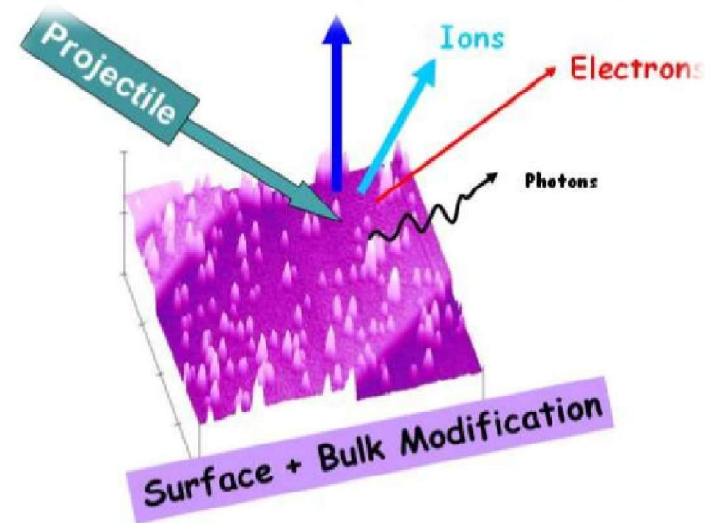
$$A_{\text{вих}} = e(\varphi_{\text{цілі}} - \varphi_{\text{пов}})$$

робота виходу електрона з металу

Для її виконання електрон повинен володіти енергією

$$W \geq A_{\text{в}}.$$

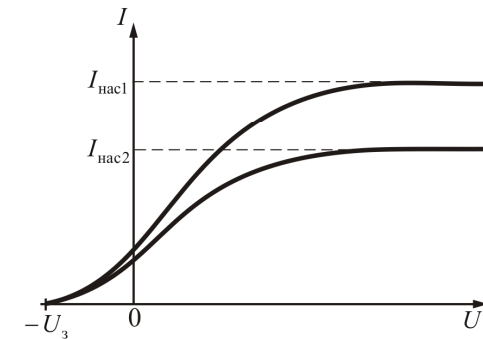
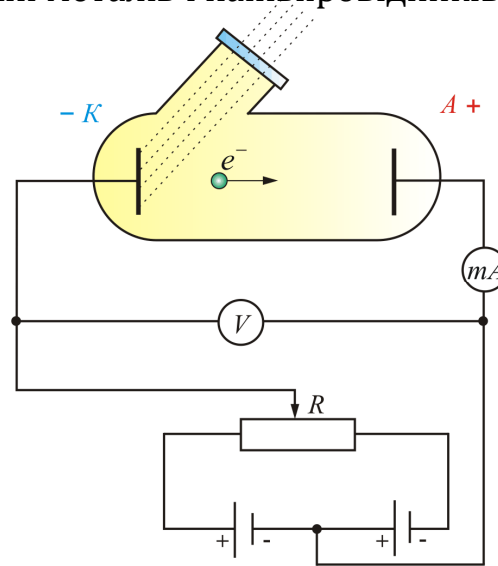
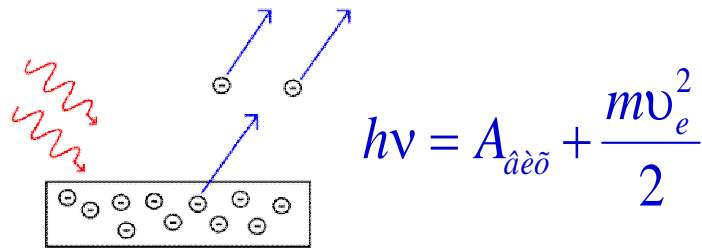
Величина роботи виходу залежить від хімічної природи речовини, від його термодинамічного стану і від стану поверхні розділу



Фотоелектронна емісія

Фотоемісія – виривання електронів з поверхні металів і напівпровідників при опроміненні їх світлом.

Формула Енштейна для фотоелектронів :



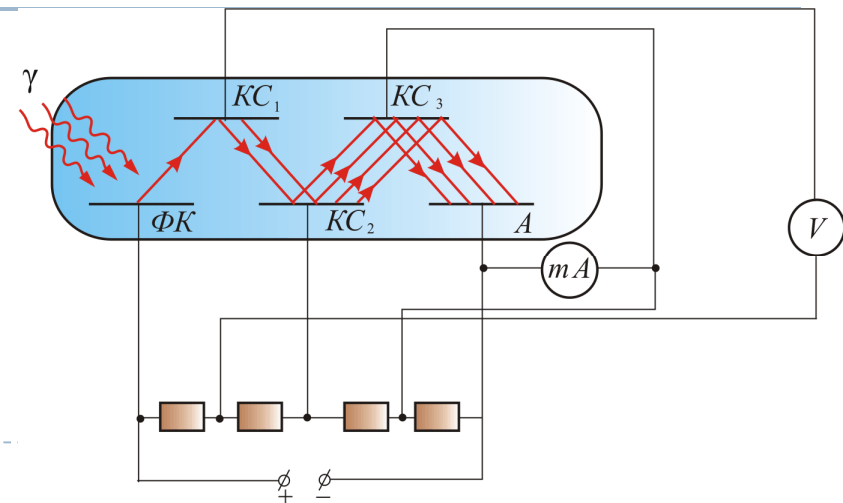
У фізичних приладах, що реєструють випромінювання, використовують **фотоелектронні помножувачі**

Використовують два емісійних ефекту:

фотоэффект і вторинну електронну емісію

Електрони вибиваються світлом з фотокатода (ФК).

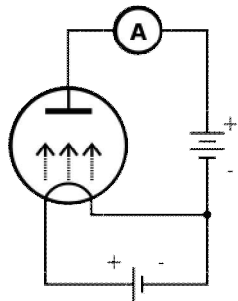
Прискорюючись між ФК і першим емітером (КС1), вони набувають енергію достатню, щоб вибити електрони з наступного емітера



Термоелектронна емісія

Якщо енергія, достатня для виконання роботи виходу, надається електронам шляхом нагрівання металу, то процес виходу електронів з металу називають термоелектронною емісією

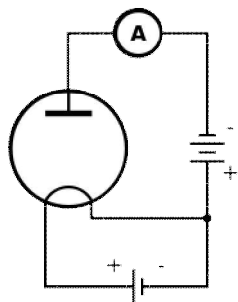
Нагрів необхідний для того, щоб енергії теплового руху електрона було достатньо для подолання сил кулонівського притягання між електроном і індукованим ним на поверхні позитивним зарядом.



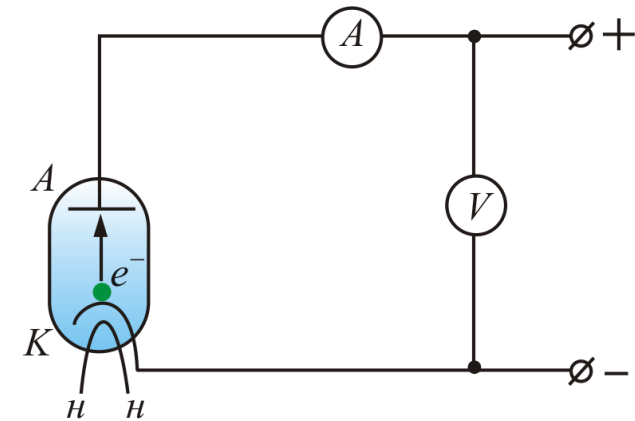
Electron flow

Величина струму термоелектронної емісії залежить від температури катода, роботи виходу та властивостей поверхні (рівняння Річардсона-Дешмана):

$$j = AT^2 \exp\left[-\frac{e\phi_0}{kT}\right]$$



No current



Рівняння Богуславського-Ленгмюра

$$I = BU^{3/2}$$

Залежність термоелектронного струму від анодної напруги в області малих позитивних значень

Автоелектронна емісія

Автоелектронна емісія –

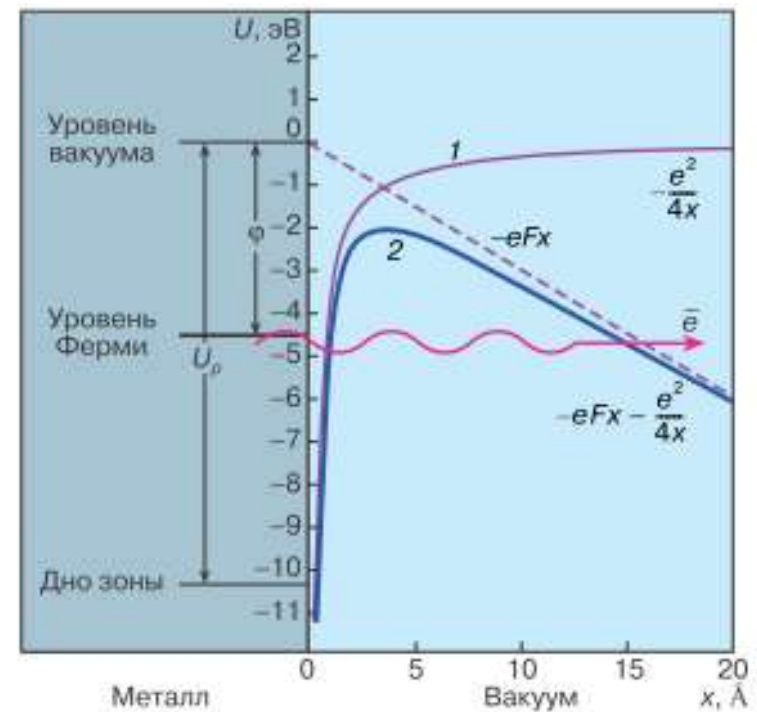
виривання електронів з поверхні твердого тіла під дією зовнішнього електричного поля (10^7 - 10^8 В/см)

Густина струму автоелектронної емісії зв'язана з напруженістю електричного поля E

$$j = C_1 E^2 \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right)$$

При автоелектронній емісії електрони проникають крізь потенціальний бар'єр, який існує на поверхні катода.

Електрони, енергія яких менша за висоту бар'єру, володіють імовірністю проникнути через бар'єр. Імовірність залежить від ширини бар'єру і росте із збільшенням напруженості зовнішнього електричного поля на поверхні катода.



Струм термоелектронної емісії з поверхі напівпровідника

Якщо енергія електрона E більша ніж енергія Фермі F , то завжди буде певне число електронів з цією енергією.

Існує відмінна від нуля ймовірність f , що в умовах термодинамічної рівноваги частина електронів в напівпровіднику буде мати енергію достатню для емісії.

Струм термоелектронної емісії - струм, обумовлений гарячими рівноважними електронами наслідок розподілу їх енергії за ступенями свободи

$$(\Delta p_x \cdot \Delta x)(\Delta p_y \cdot \Delta y)(\Delta p_z \cdot \Delta z) \geq h^3$$

$$(\Delta p_x \cdot \Delta p_y \cdot \Delta p_z) \geq h^3$$

$$dz = 2 \frac{dp_x dp_y dp_z}{h^3} = \frac{2(m^*)^3}{h^3} dv_x dv_y dv_z$$

Число станів

$$f_0(E, T) = \frac{1}{e^{\frac{E-F}{kT}} - 1} \approx e^{-\frac{E-F}{kT}}$$

Потік електронів через циліндр
одиничного перерізу за одиницю часу

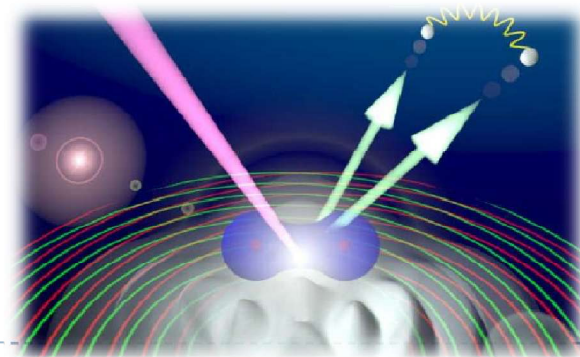
$$dN = v_x dn$$

$$J = e \int dN = e \int v_x dn = e \iiint e^{-\frac{E-F}{kT}} v_x \frac{2(m^*)^3}{h^3} dv_x dv_y dv_z$$

$$dn = f_0(E, T) dz$$

Число електронів

Густина струму



Струм термоелектронної емісії з поверхі напівпровідника

$$E = E_C + \frac{m^* v^2}{2} = E_C + \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad J = e \int dN = e \int v_x dn = e \iiint e^{-\frac{E-F}{kT}} v_x \frac{2(m^*)^3}{h^3} dv_x dv_y dv_z$$

$$J = \frac{2e(m^*)^3}{h^3} e^{\frac{F-E_C}{kT}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^* v_y^2}{2kT}} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^* v_z^2}{2kT}} dv_z \int_{v_{x \min}}^{\infty} v_x e^{-\frac{m^* v_x^2}{2kT}} dv_x$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi} \quad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m^* v_y^2}{2kT}} dv_y = \sqrt{\frac{2\pi kT}{m^*}}$$

$$\int_{v_{x \min}}^{\infty} v_x e^{-\frac{m^* v_x^2}{2kT}} dv_x = \frac{kT}{m^*} e^{-\frac{m v_{x \min}^2}{2kT}} = \frac{kT}{m^*} e^{-\frac{W}{kT}} = \frac{kT}{m^*} e^{\frac{E_C}{kT}}$$

$$j_x = \frac{4\pi e m^* k^2 T^2}{h^3} e^{\frac{F-E_C+E}{kT}} = AT^2 e^{\frac{F}{kT}}$$

$$A = \frac{4\pi e m^* k^2}{h^3} \quad A = 120 \left(\frac{m}{m^*} \right) \frac{\text{Å}}{\text{ñì}^2 \cdot \tilde{\alpha} \tilde{\delta} \tilde{\alpha}^2}$$

$$j_x = AT^2 e^{\frac{F}{kT}}$$

формула Річардсона для струму термоелектронної емісії з напівпровідника у вакуум

Термодинамічна робота виходу

Термодинамічна робота виходу Φ - відстань до рівня Фермі F , відрахована від рівня вакууму $E = 0$.

$$\Phi = -F$$

↓

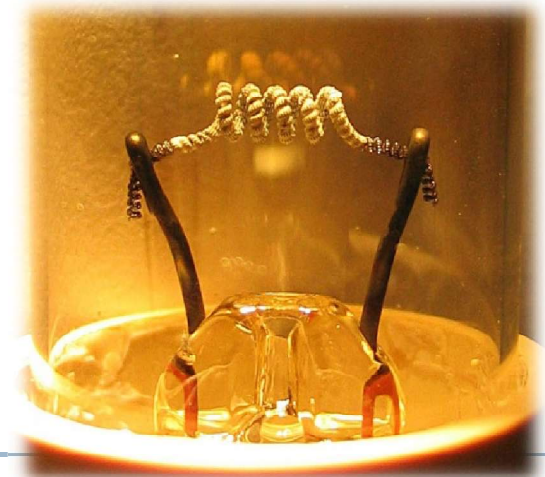
$$j_x = j_t = AT^2 e^{-\frac{\Phi}{kT}}$$

Струм термоелектронної емісії з поверхні напівпровідника визначається тільки термодинамічною роботою виходу Φ і температурою T

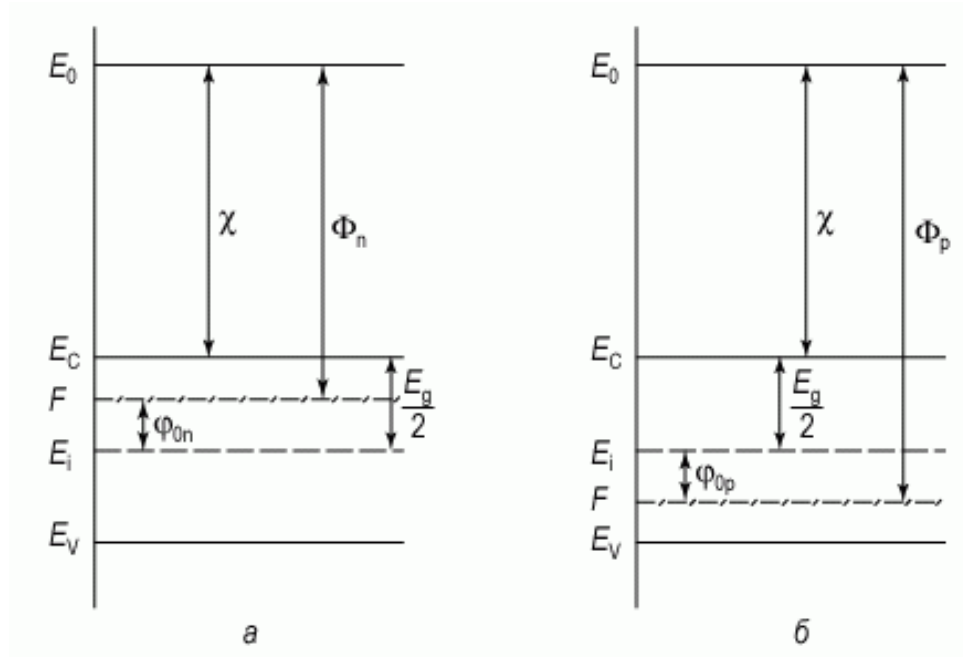
Приклад $\Phi = 2,5$ еВ, $T_1 = 300$ К, $T_2 = 1500$ К, $kT_1 = 0,025$ еВ, $kT_2 = 0,125$ еВ.

$$j_{t1} = 10^{-36} \text{ А/см}^2, j_{t2} = 0,8 \text{ А/см}^2.$$

зміна температури в 5 разів викликає експоненціально залежну від температури T зміну струму термоелектронної емісії на 36 порядків.



Термодинамічна робота виходу в напівпровідниках р і n типів



$$\Phi = -F$$

$$\hat{O}_n = -F = \chi + \left(\frac{E_g}{2} - \varphi_n \right)$$

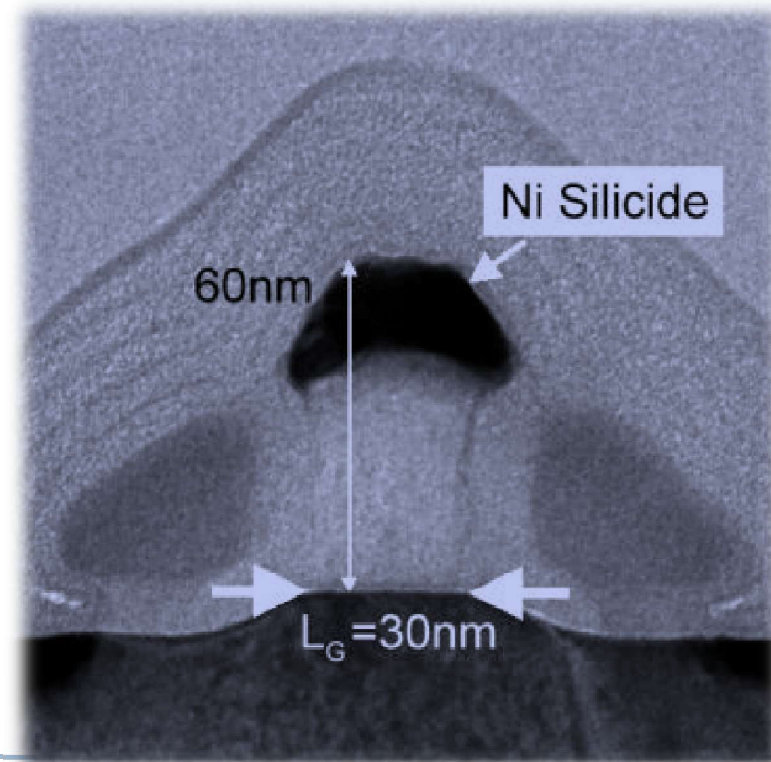
$$\hat{O}_p = -F = \chi + \left(\frac{E_g}{2} + \varphi_p \right)$$

χ - електронна спорідненість

Лекція 7

Контактні явища на границі розділу твердих тіл

1. Контактні явища на межі розділу двох провідників
2. Контакт метал - напівпровідник
3. Умова виникнення бар'єру Шоткі
4. Зонна діаграма бар'єру Шотткі при накладанні напруги
5. Розподіл електричного поля і потенціалу в бар'єрі Шотткі
6. Вольт амперна характеристика бар'єру Шотткі
7. Вольт амперна характеристика бар'єру Шотткі
8. Розмірні ефекти
9. Квазічастинки
10. Типи розмірних ефектів



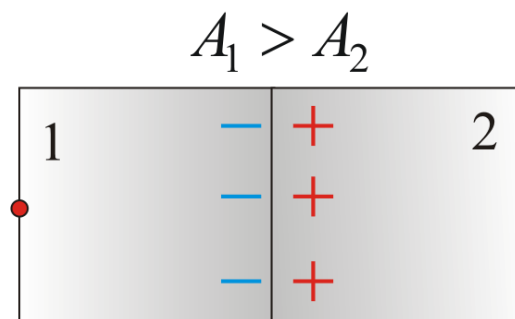
Контактні явища на межі розділу двох провідників

На контакті двох різних металів утворюється подвійний електричний шар і різниця потенціалів

Поява подвійного електричного шару обумовлена різницею робіт виходу електронів з металів.

Чим вона більша, тим менша ймовірність переходу електронами границі розділу.

З боку металу з більшою роботою виходу накопичується негативний заряд, а з меншою - позитивний



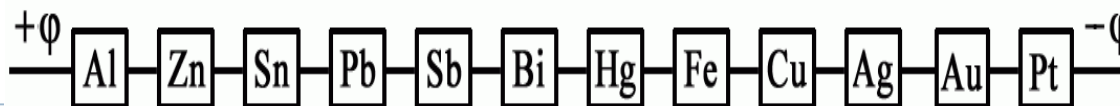
Закони Вольти

1. На контакті двох різних металів виникає різниця потенціалів, яка залежить від хімічної природи і від температури спаїв.
2. Різниця потенціалів на кінцях послідовно з'єднаних провідників не залежить від проміжних провідників і дорівнює різниці потенціалів, що виникає при з'єднанні крайніх провідників при тій же температурі (закон послідовних контактів Вольта).



Ряд Вольти

Потенціал кожного наступного металу в цьому ряду нижче потенціалу попереднього



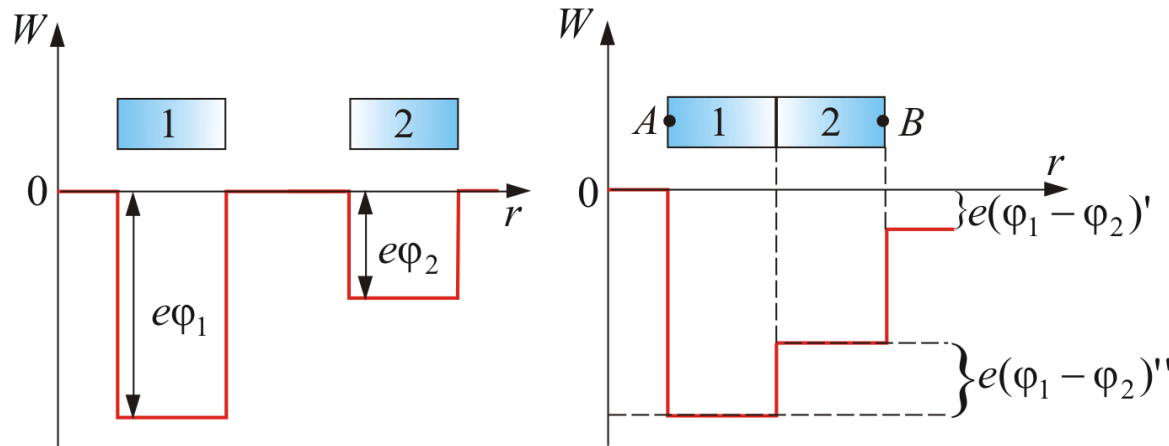
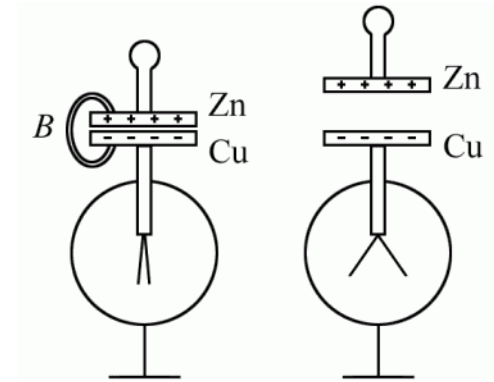
Контактні явища на межі розділу двох провідників

Якщо потенціал за межами металу дорівнює нулю, то енергія електрона в металі визначиться виразом

$$W_i = e\varphi_i.$$

Для двох різних металів роботи виходу

$$\begin{aligned} A_2 &= e\varphi_2 \\ A_1 &= e\varphi_1 \end{aligned} \quad A_2 < A_1$$



Концентрація електронів в металі №1 n_1 збільшується, порівняно з n_2 , що породжує зворотний надлишковий потік електронів за рахунок дифузії, протилежний потоку, зумовленого різницею робіт виходу

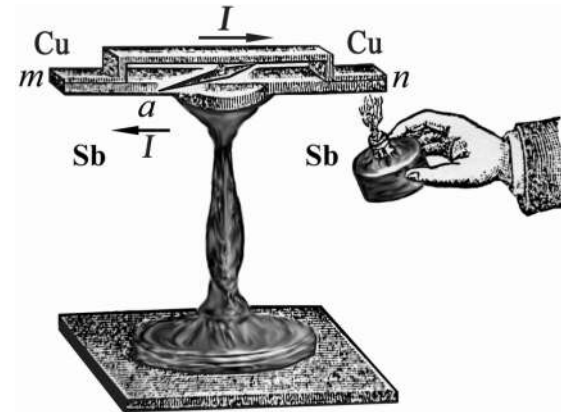
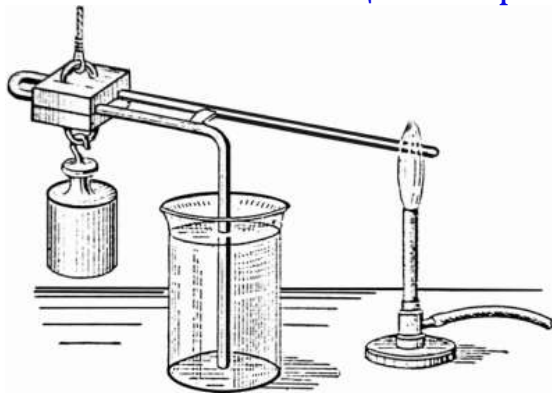
Різниця потенціалів між металами $(\varphi_1 - \varphi_2) = -\frac{A_1 - A_2}{e} + \frac{kT}{e} \ln \frac{n_1}{n_2}.$



Контактні явища на межі розділу двох провідників

Явище виникнення контактної різниці потенціалів і її залежність від температури називають прямим термоелектричним ефектом або ефектом Зеебека

U-подібна мідна дуга перекривається коротким містком з заліза. Місце спая розігрівається



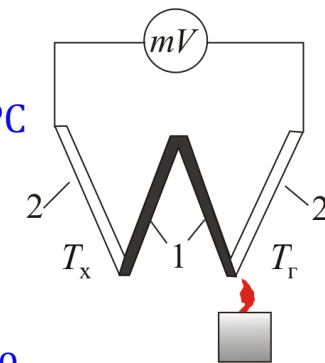
Термопара - спай двох різних металів

На кінцях термопари виникає термоЕРС

$$E = \frac{k}{e} \ln \frac{n_1}{n_2} (\dot{O}_x - \dot{O}_z) = \alpha (\dot{O}_z - \dot{O}_x),$$

T_r - температура гарячого спая , T_x - температура холодного спая

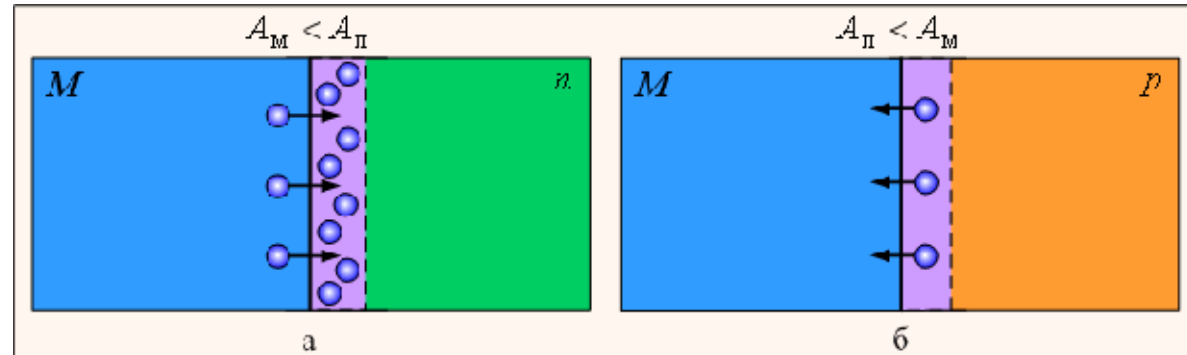
$$\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{n_1}{n_2} - \text{постійна термопари}$$



хромель-копель
-50-600°C

хромель-алюмель
-50-1000°C

Контакт метал - напівпровідник



Три варіанти

Перший - відповідає умові плоских зон у напівпровіднику - нейтральний контакт.

Другий - відповідає умові збагачення приповерхневої області напівпровідника (дірками в p типі і електронами в n типі) - реалізується омічний контакт.

Третій - приповерхнева область напівпровідника збіднена основними носіями, в цьому випадку в області контакту з боку напівпровідника формується область просторового заряду іонізованих донорів або акцепторів і реалізується блокуючий контакт, або бар'єр Шотткі

Умова виникнення бар'єру Шоткі

$$j_T = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)$$

$$\hat{O}_{i\hat{a}} > \hat{O}_{i/i} ; \quad j_{Me} < j_{i/i}$$

n-тип

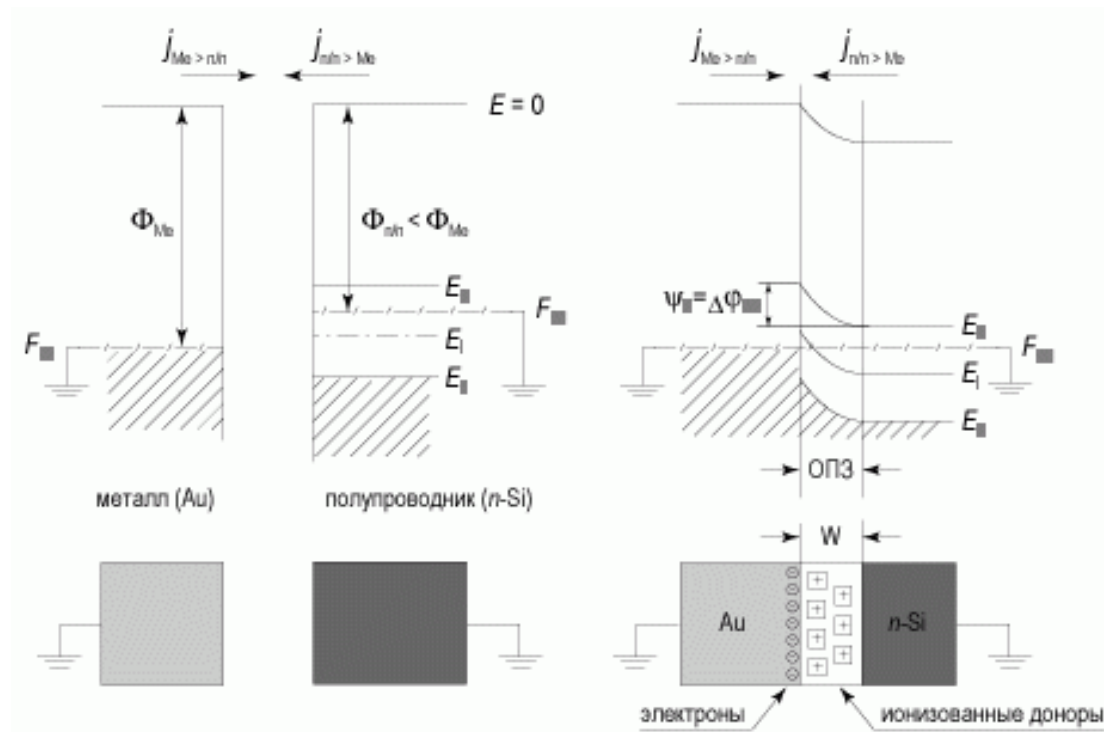
Струм з напівпровідника в метал буде перевищувати зворотний струм з металу в напівпровідник і в приповерхневих областях напівпровідника і металу будуть накопичуватися об'ємні заряди - негативні в металі і позитивні в напівпровіднику.



В області контакту виникне електричне поле, в результаті чого відбудеться вигин енергетичних зон.



Внаслідок ефекту поля термодинамічна робота виходу на поверхні напівпровідника зростає.

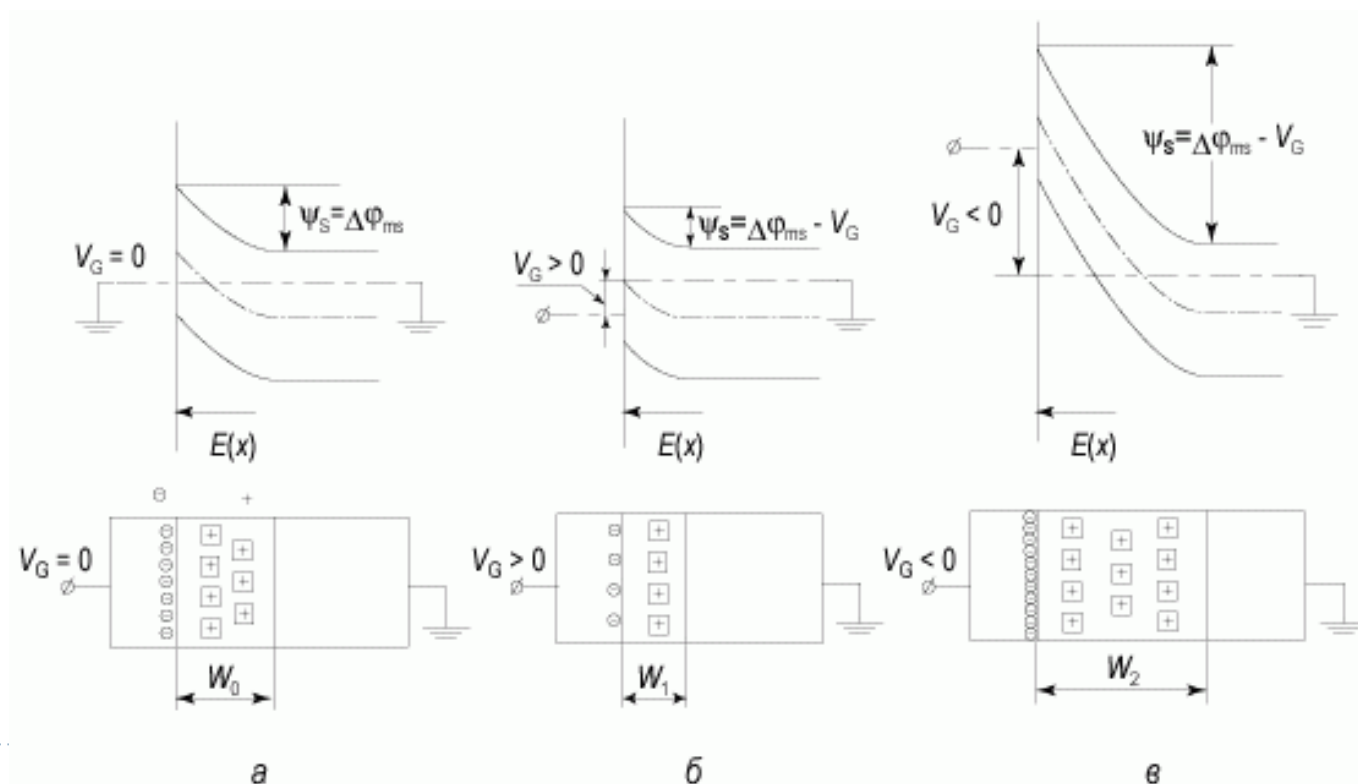


Зонна діаграма бар'єру Шоттки при накладанні напруги

Величина зовнішньої напруги

при позитивному знаку $V_G > 0$ не повинна бути більше контактної різниці потенціалу, при негативній напрузі $V_G < 0$ вона обмежується електричним пробоем структури.

Роль зовнішньої напруги в бар'єрі Шоттки зводиться тільки до регулювання висоти потенціального бар'єру і величини електричного поля в ОПЗ напівпровідника.



Розподіл електричного поля і потенціалу в бар'єрі Шотткі

$$\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_s \varepsilon_0} \quad \rho(x) = qN_D^+ \quad \Rightarrow \quad \frac{d}{dx} \frac{d\psi}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_s \varepsilon_0} \quad \Rightarrow \quad \frac{dE}{dx} = -\frac{qN_D^+}{\varepsilon_s \varepsilon_0} \quad \Rightarrow \quad E(x) = \frac{qN_D^+}{\varepsilon_s \varepsilon_0} (W - x)$$

Електричне поле E максимальне на межі метал - напівпровідник ($x = 0$), лінійно спадає по області просторового заряду і дорівнює нулю на межі ОПЗ - квазінейтральний об'єм напівпровідника ($x = W$).

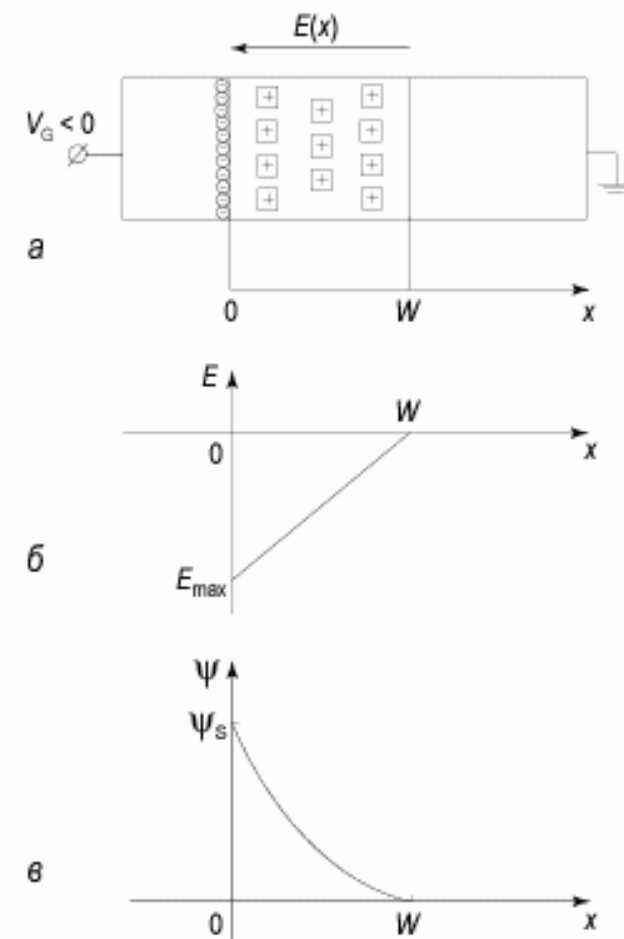
$$\psi(x) = qN_D \frac{(W - x)^2}{2\varepsilon_s \varepsilon_0}$$

$$\psi_{\max} = \psi_s - V_G = \Delta\varphi_{ms} - V_G$$

$$\Delta\varphi_{ms} = \Phi_{Me} - \Phi_{\tilde{ii}}$$

$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon_s \varepsilon_0 (\Delta\varphi_{ms} - V_G)}{qN_D}}$$

ширина збідненої області W



Вольт амперна характеристика бар'єру Шотткі

$$\frac{m v_{\text{о min}}^2}{2} = q(\Delta\varphi_{\text{ms}} - V_G) \quad \text{Умова переходу електронів з НП в метал}$$

$$j_{i/\bar{i} \rightarrow i} = \frac{4\pi e m^* k^2 T^2}{h^3} e^{\frac{E_C - F}{kT}} e^{-\frac{q(\Delta\varphi_{\text{ms}} - V_G)}{kT}} = \frac{1}{4} q n_s v_0 e^{\beta V_G}$$

$$j_{i \rightarrow i/\bar{i}} = \frac{1}{4} q n_s v_0$$



$$J = J_{i/\bar{i} \rightarrow i} - J_{M \rightarrow i/\bar{i}} = \frac{1}{4} q n_s v_0 (e^{\beta V_G} - 1)$$

$$J = J_0 (e^{\beta V_G} - 1); \quad J_0 = \frac{1}{4} q n_s v_0$$



Теплова швидкість електронів

$$v_0 = \left(\frac{8kT}{\pi m^*} \right)^{1/2}$$

Поверхнева концентрація електронів

$$n_s = n_s e^{-\beta \Delta\varphi_{\text{ms}}}$$

Рівноважна концентрація електронів

$$n_0 = \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\frac{E_C - F}{kT}}$$

Вольт амперна характеристика бар'єру Шотткі

Вольт-амперна характеристика бар'єру Шотткі

несиметрична.

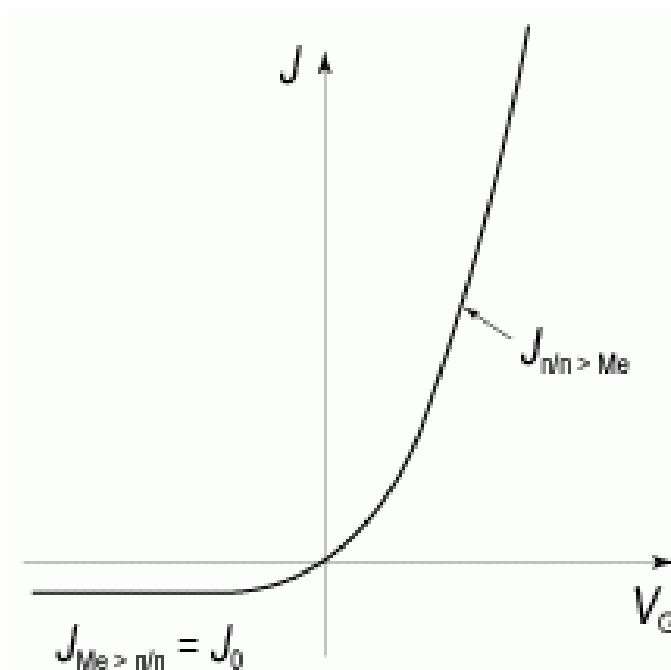
В області прямих зсувів струм експоненційно зростає із ростом прикладеної напруги.

В області зворотних зсувів струм від напруги не залежить.

При прямому і зворотному зсуві струм в бар'єрі Шотткі обумовлений основними носіями - електронами.

Наслідок - діоди на основі бар'єру Шотткі є швидкодіючими, оскільки в них відсутні рекомбінаційні та дифузійні процеси.

Несиметричність ВАХ бар'єру Шотткі типова для бар'єрних структур. Залежність струму від напруги в таких структурах обумовлена зміною числа носіїв, які беруть участь у процесах зарядопереносу. Роль зовнішнього напруги полягає в зміні числа електронів, що переходять з однієї частини бар'єрної структури в іншу.



Розмірні ефекти

Розмірні ефекти – залежність фізичних характеристик твердого тіла від його розмірів і форми.

Квантові розмірні ефекти

Умова виникнення - один із геометричних розмірів тіла має порядок або є меншим за довжину хвилі де Бройля електрона (розмірні ефекти пов'язані з квантуванням імпульса електрона).

Довжина хвилі де Бройля

Для металів - 0,1 -1,0 нм

Для напівпровідників – 10-100 нм - прояви квантових ефектів яскраво виражені.

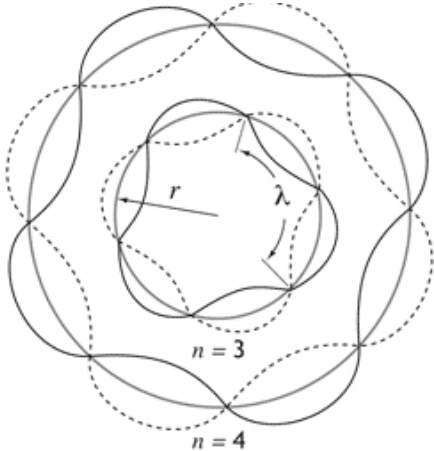
$$\lambda_0 = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}}$$

Квантові ефекти проявляються при досягненні розмірів об'єкту, співмірного з розмірами квазічастинок – **екситонів, магنونів, поляронів, фононів**

m^* - ефективна маса електронів,
 h - постійна Планка,
 E - енергія електрона

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

- λ = wavelength
- h = Planck's constant ($6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)
- p = momentum
- m = mass
- v = speed

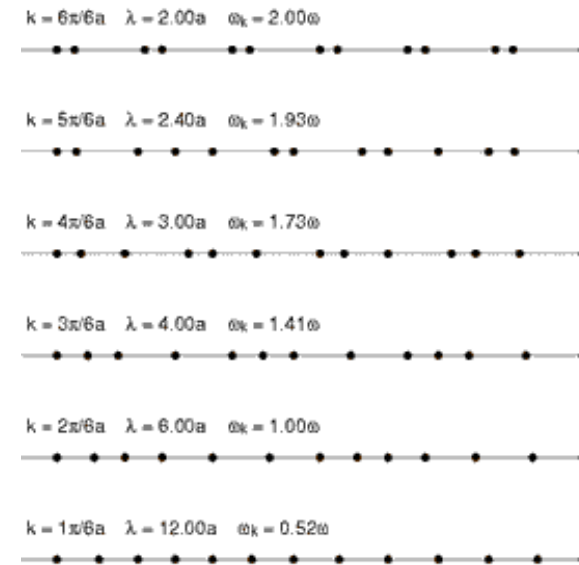


Квазічастинки

Фонон – квазічастинка в кристалічному твердому тілі, яка за своєю природою є хвилею коливань атомів навколо їхніх рівноважних положень. Фонони зумовлюють теплопровідність кристалів і обмежують електричну провідність.

При скінченній температурі атоми кристалічної ґратки хаотично рухаються, зміщуючись із положень рівноваги. Зміщений атом "штовхає" сусідні атоми, ті, у свою чергу, теж зміщуються і "штовхають" наступні. В результаті кристалом поширюється хвиля зміщень, яка називається **фононом**.

Фонон характеризується квазіімпульсом, який визначає напрям розповсюдження й довжину хвилі, а також частотою коливань. Залежність частоти від квазіімпульса називається **законом дисперсії**. Як правило, у кристалах існує $3N$ дисперсійних віток, a , де N - число атомів у елементарній комірці кристала



Квазіімпульс — векторна величина, що характеризує стан квазічастинки (наприклад електрона, що рухається в в періодичному полі кристалічної ґратки).

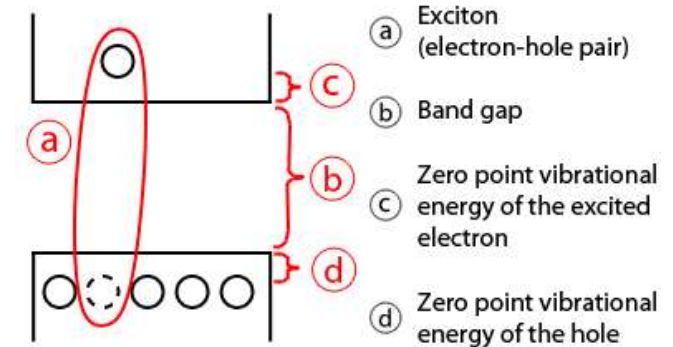
$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$$



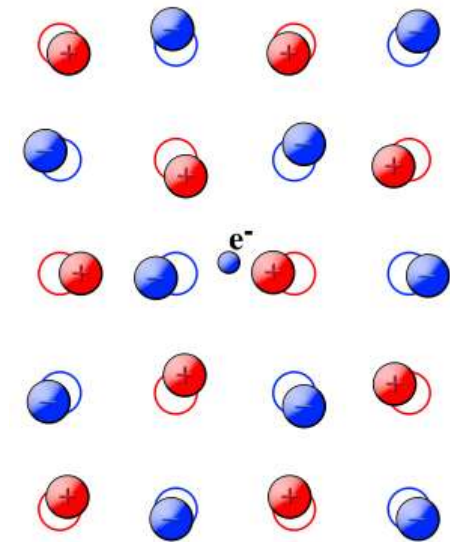
Квазічастинки

Екситон - електронне збудження в діелектрику або напівпровіднику яке мігрує по кристалу і не пов'язане з перенесенням електричного заряду і маси.

Екситон складається з електрона і дірки, його слід вважати самостійною елементарною часткою у випадках, коли енергія взаємодії електрона і дірки має той же порядок, що і енергія їх руху, а енергія взаємодії між двома екситонами мала в порівнянні з енергією кожного з них.



Полярон - складається з електрона і породженого ним поля поляризації. Повільно рухомий електрон в діелектричному кристалі, який взаємодіє з йонами ґратки буде постійно оточений областю ґраткової поляризації і деформації, викликані його рухом. **Рухаючись через кристал, електрон створює ґраткову деформацію, тому можна говорити про наявність хмари фононів, що супроводжують електрон.**



Магنون - квазічастинка, що відповідає елементарному збудженню системи взаємодіючих спінів. Магнони підкоряються статистиці Бозе - Ейнштейна.

Плазмон - квант плазмових осциляцій (хвиль густини) електронів провідності (електронного газу), має енергію близько 15 еВ.



Типи розмірних ефектів

Класичні розмірні ефекти - ефекти, в яких роль характерної довжини грають величини класичної фізики :

1. довжина вільного пробігу носіїв заряду або квазічастинок,
2. дифузійна довжина,
3. дебаєвська довжина радіус екранування.

Розмірні ефекти в явищах **електропровідності** пов'язані з падінням питомої електропровідності провідників, а також зі зменшенням розміру товщини шару. Основні причини полягають в особливостях процесів розсіювання носіїв заряду.

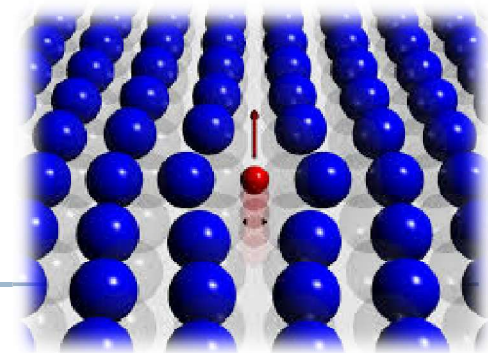
Розмірні ефекти в процесах **теплопровідності** в *металах* обумовлені переносом тепла електронами і фононами.

Внесок електронів в коефіцієнт теплопровідності визначається *законом Відемана-Франца*.

У діелектриках перенесення тепла здійснюється в основному фононами, а коефіцієнт фононної теплопровідності визначається *законом Дебая*.

Теплопровідність магнетиків обумовлена рухом як фононів і електронів, так і магنونів.

Внесок магنونів в теплопровідність залежить від величини магнітного поля.



Лекція 8

Електронні властивості поверхні

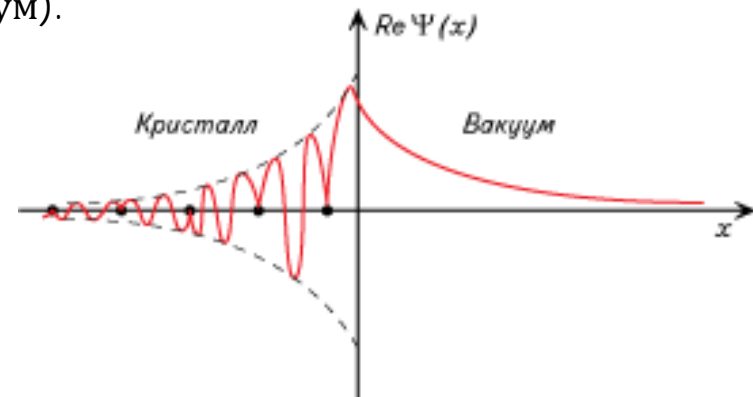
1. Поверхневі електронні стани
2. Типи поверхневих електронних станів
3. Поверхневі електронні стани Тама
4. Поверхневі електронні стани Шоклі
5. Екранування зовнішнього поля носіями заряду в твердому тілі
6. Ефект поля
7. Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах
8. Електростатичний потенціал



Поверхневі електронні стани

Поверхневі стани (поверхневі електронні стани, ПЕС) - електронні стани, просторово локалізовані поблизу поверхні твердого тіла. Під ПЕС розуміють стани, що локалізовані на межі розділу ТТ з середовищем (діелектрик, метал, електроліт, газ, вакуум).

Властивості визначаються хвильовими функціями електронів, що експоненційно затухають при видаленні від поверхні.



Власні і невласні поверхневі стани.

Власні поверхневі стани виникають через обрив кристалічної решітки на поверхні кристала

Невласні поверхневі стани локалізуються на домішках або дефектах, що знаходяться безпосередньо на поверхні або в шарах на поверхні.

Уявлення про ПЕС виникли в результаті розвитку зонної моделі для обмежених кристалів. Після створення теорії енергетичних зон для нескінченної решітки Тамм показав можливість існування поверхневих станів при порушенні періодичності потенціалу на поверхні.

Для опису ПЕС створений ряд теоретичних моделей, більшість з яких констатують лише можливість існування ПЕС.



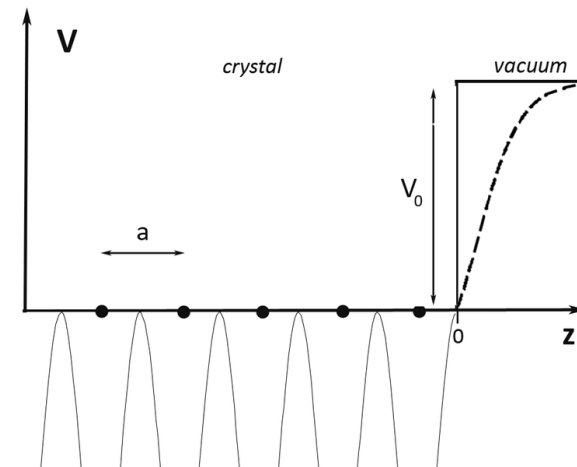
Типи поверхневих електронних станів

Тамівські ПЕС обумовлені обривом періодичної ґратки решітки кристала.

У 1932 році Тамм, розглядаючи одномірну модель напівнескінченного кристала як послідовність дельтоподібних потенціальних бар'єрів довів можливість існування станів, хвильові функції яких локалізовані на поверхні кристала.

У тримірному випадку **кожному атому** поверхні повинен відповідати **один стан**.

Концентрація тамівських ПЕС на ідеальній поверхні дорівнює поверхневій концентрації атомів в кристалі, тобто за величиною порядку 10^{15}см^{-2} .



Поверхневі електронні стани Тама

Функція, що має період кристалічної ґратки

Хвильовий вектор електрона

Кордината

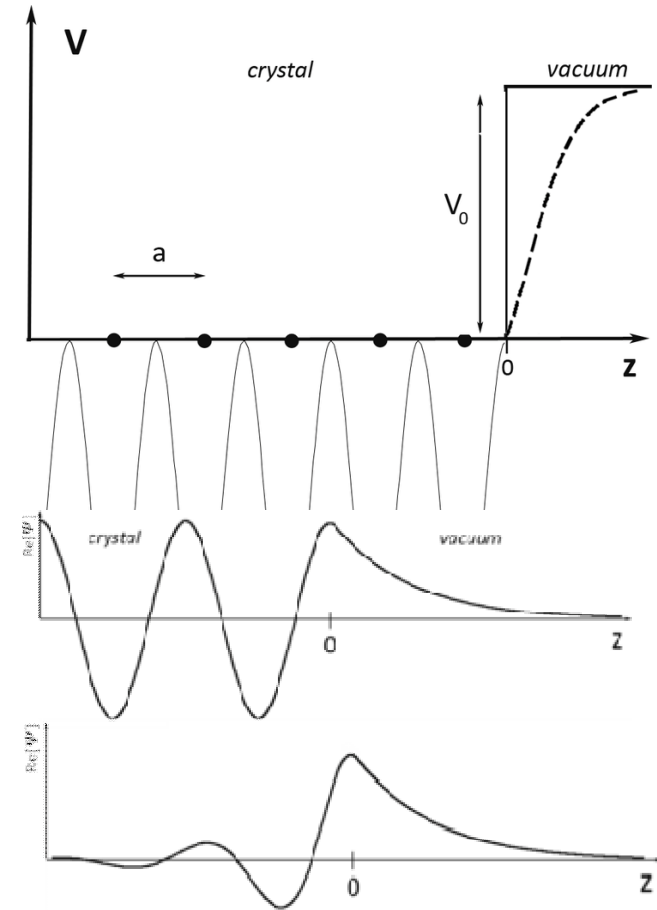
$$\psi(z) = V(z) \exp[kz]$$

Хвильова функція електрона в кристалі

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2} + V(z) \right] \Psi(z) = E \Psi(z),$$

$$V(z) = \begin{cases} V(z + la), & \text{for } z < 0 \\ V_0, & \text{for } z > 0 \end{cases},$$

$$\Psi(z) = \begin{cases} Bu_{-k} e^{-ikz} + Cu_k e^{ikz}, & \text{for } z < 0 \\ A \exp \left[-\sqrt{2m(V_0 - E)} \frac{z}{\hbar} \right], & \text{for } z > 0 \end{cases},$$



а - Одновимірний потенціал напівнескінченної ґратки.
 Два типи хвильових функцій напівнескінченної ґратки :
 б - об'ємні стани, в - поверхневі стани

Поверхневі електронні стани Шоклі

Стани Шоклі

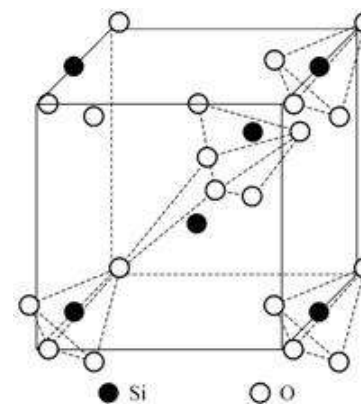
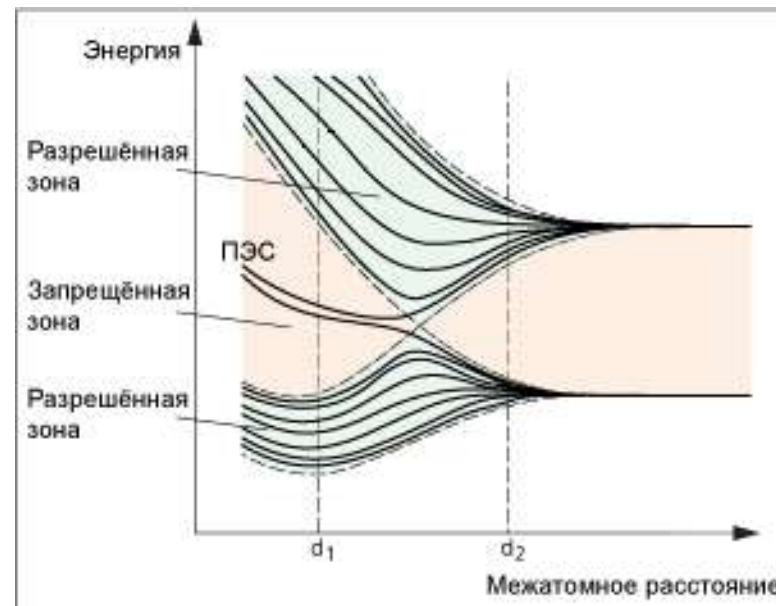
Вивчається характер зміни хвильових функцій і енергетичних рівнів електрона при поступовому зближенні атомів. Потенціал електрона в межах ланцюжка строго періодичний аж до крайньої ґратки включно.

У цьому випадку виникають ПЕС, але на відміну від тамівських вони виникають тільки при певних значеннях сталих ґратки і є наслідком перетину дозволених енергетичних зон в умовах симетричного обмеження кристалічної ґратки.

Стани Шоклі - ненасичені хімічні зв'язки атомів, що знаходяться на поверхні.

Концентрація рівна концентрації поверхневих атомів, проте така онфігурація поверхні не є енергетично вигідною, тому вільні валентні зв'язки навіть за відсутності адсорбованих домішок можуть насичуватися формуючи *димери*

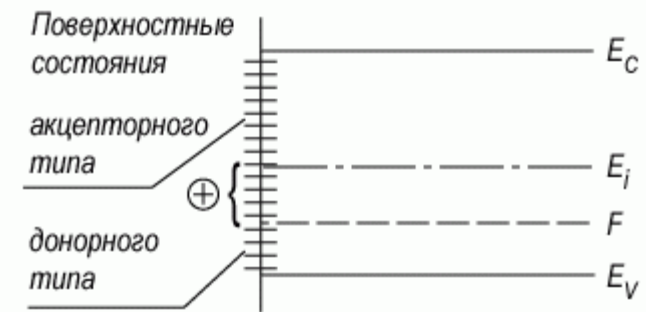
Наслідок - утворення надструктур і *зміна симетрії* в поверхневому шарі, концентрація ПЕС нижча теоретичної.



Поверхневі електронні стани

Поверхневі стани, обумовлені дефектами кристалічної ґратки на поверхні

виникають за рахунок дефектів поверхні (вакансії, міжвузля, дислокації), і мають аналогічну природу з локальними рівнями, пов'язаними з тими ж дефектами в об'ємі кристала.



При адсорбції на поверхні кристала сторонніх атомів або молекул можуть виникати «**невласні**» ПЕС (Ф. Ф. Волькенштейн, електронна теорія каталізу на напівпровідниках).

Адсорбційний центр - на ньому відбувається хемосорбція з утворенням ПЕС.

Приклад : геометричні неоднорідності і мікроефекти на поверхні, вільні електрони і дірки.

Можливе існування різних типів зв'язку одного і того ж атома з одним і тим же адсорбентом, що може призводити до появи різних типів ПЕС.



Екранування зовнішнього поля носіями заряду в твердому тілі

Завдання: опис зміни енергетичного спектру вільних носіїв заряду в приповерхневій області напівпровідника під дією зовнішнього електричного поля.

Модель: на поверхні напівпровідника енергетичний спектр при відсутності зовнішнього поля такий же, як і в об'ємі- поверхня напівпровідника є ідеальною, поверхневі стани відсутні.

При концентрації легуючої донорної домішки $N_D = 10^{15} \text{ см}^{-3}$ і умови її повної іонізації середня відстань між донорами $a = N_D^{-1/3} = 100 \text{ нм}$.

Нехай електричне поле E в напівпровіднику створюється нескінченною металевою площиною із зарядом σ на одиниці площі, яка знаходиться на деякій відстані від поверхні напівпровідника.

$$E = \frac{\sigma}{2\epsilon\epsilon_0} = \frac{qN_M}{2\epsilon\epsilon_0},$$

де N_M - густина зарядів на металевій площині одиничної площі, ϵ - відносна діелектрична проникність між НП і площиною.

Якщо $\epsilon \approx 10$ і $E = 10^4 \text{ В/см}$, отримуємо $N_M = 10^{11} \text{ см}^{-2}$.

Висновок: в екрануванні електричного поля в напівпровіднику або іншому твердому тілі повинні взяти участь близько 10^{11} вільних або фіксованих зарядів на одиницю площі.



Екранування зовнішнього поля носіями заряду в твердому тілі

$$d = \frac{N_M (\text{cm}^{-2})}{N (\text{cm}^{-3})}$$

товщина шару твердого тіла з концентрацією N носіїв заряду (зв'язаних і вільних), необхідна для екранування поля, що створюється пластинкою з густиною зарядів N_M

Метал

концентрація вільних електронів $n \approx 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, $d = \frac{10^{11} (\text{cm}^{-2})}{10^{22} (\text{cm}^{-3})} = 10^{-11} \text{ m} = 0,0001 \text{ m}$

електричне поле вглиб металів не проникає.

Діелектрик

Концентрація вільних електронів $n \approx 10^5 \text{ cm}^{-3}$, $d = \frac{10^{11} (\text{cm}^{-2})}{10^5 (\text{cm}^{-3})} = 10^6 \text{ m} = 10 \text{ km}$

електричне поле діелектриком не екранується

Напівпровідник

Концентрація вільних електронів $n \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $d = \frac{10^{11} (\text{cm}^{-2})}{10^{16} (\text{cm}^{-3})} = 10^{-5} \text{ m} = 0,1 \text{ m}$

для напівпровідника можливе проникнення електричного поля на відстані співмірні з розмірами елементів інтегральних схем 100-1000 нм



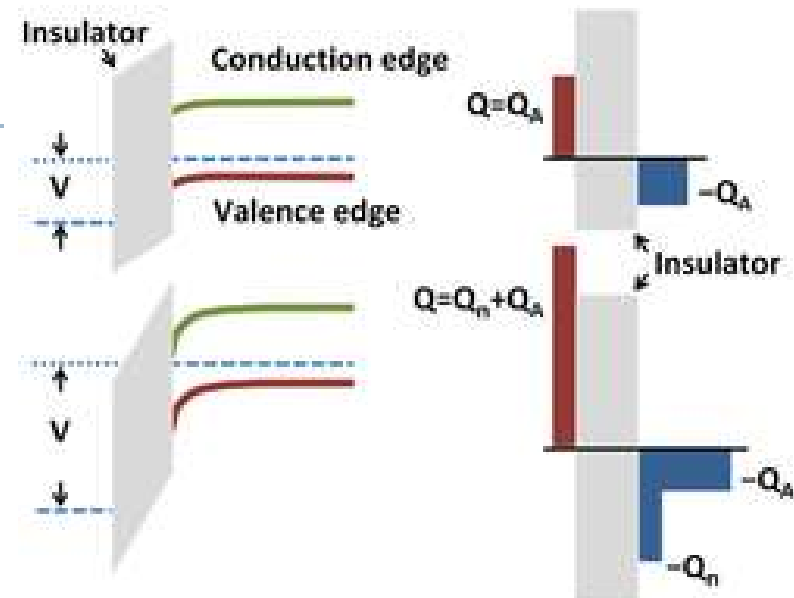
Ефект поля

Ефект поля - зміна концентрації вільних носіїв в приповерхневій області напівпровідника під дією зовнішнього електричного поля.

Оскільки заряд вільних носіїв або іонізованих донорів (акцепторів) просторово розподілений в приповерхневій області напівпровідника і ця область не є електронейтральною, то вона отримала назву **область просторового заряду** (ОПЗ).

Джерела зовнішнього електричного поля :

заряди на металевих пластинах поблизу поверхні напівпровідника, заряди на межах розділу і в об'ємі діелектричного покриття



Область просторового заряду (ОПЗ) у рівноважних умовах

Наявність електричного поля $E(z)$ в ОПЗ змінює величину потенціальної енергії електрона в цій області.

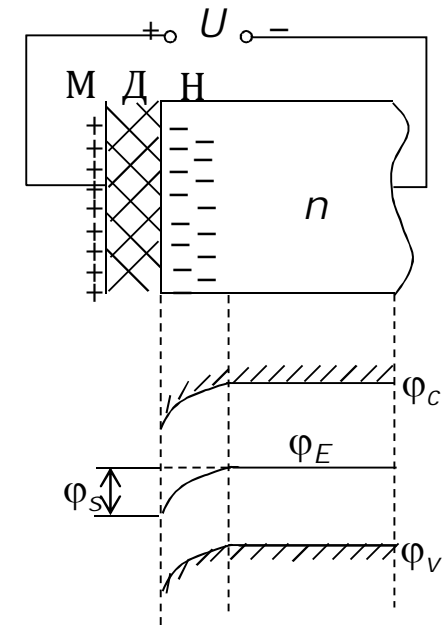
Якщо електричне поле напрямлене від поверхні вглиб напівпровідника, то електрони будуть мати мінімальну енергію в цьому полі поблизу поверхні, де для них енергетичне положення відповідає наявності потенціальних ям.

$$U(\infty) - U(z) = q\varphi(\infty) - q\varphi(z) = q[\varphi(\infty) - \varphi(z)]$$

Зміна потенціальної енергії електрона при його переході з об'єму НП в точку приповерхневого шару на глибині z від поверхні

$$E(z) = -\frac{\partial\varphi(z)}{\partial z} \quad \varphi(\infty) - \varphi(z) = -\int_{\infty}^z E(z) dz$$

$$U(\infty) - U(z) = -q \int_{\infty}^z E(z) dz \quad U(z) - U(\infty) = q \int_{\infty}^z E(z) dz$$



Електростатичний потенціал

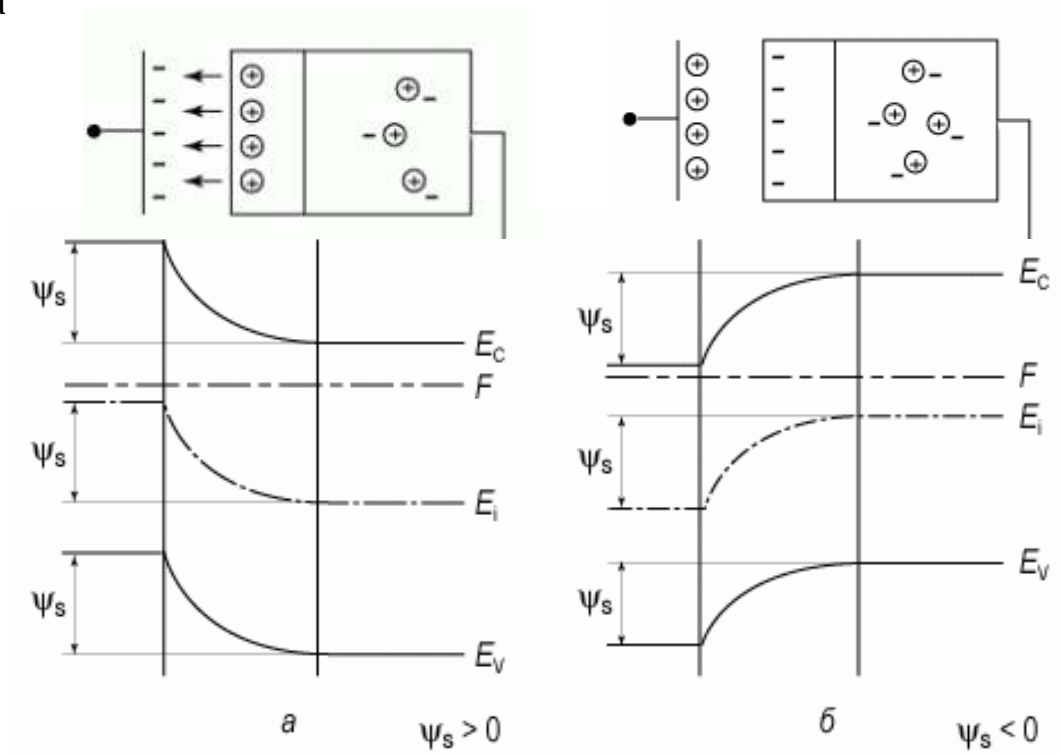
Електростатичний потенціал - різниця потенціалів між квазінейтральним об'ємом НП і довільною точкою ОПЗ

$$\psi(z) = \frac{U(z) - U(\infty)}{q} = \int_{\infty}^z E(z) dz$$

Значення електростатичного потенціалу на поверхні напівпровідника називається **поверхневим потенціалом** ψ_s

Знак поверхневого потенціалу ψ_s відповідає знаку заряду на металевому електроді, що викликає вигин енергетичних зон.

$\psi_s > 0$ - зони загнуті вниз,
 $\psi_s < 0$ - зони загнуті вгору

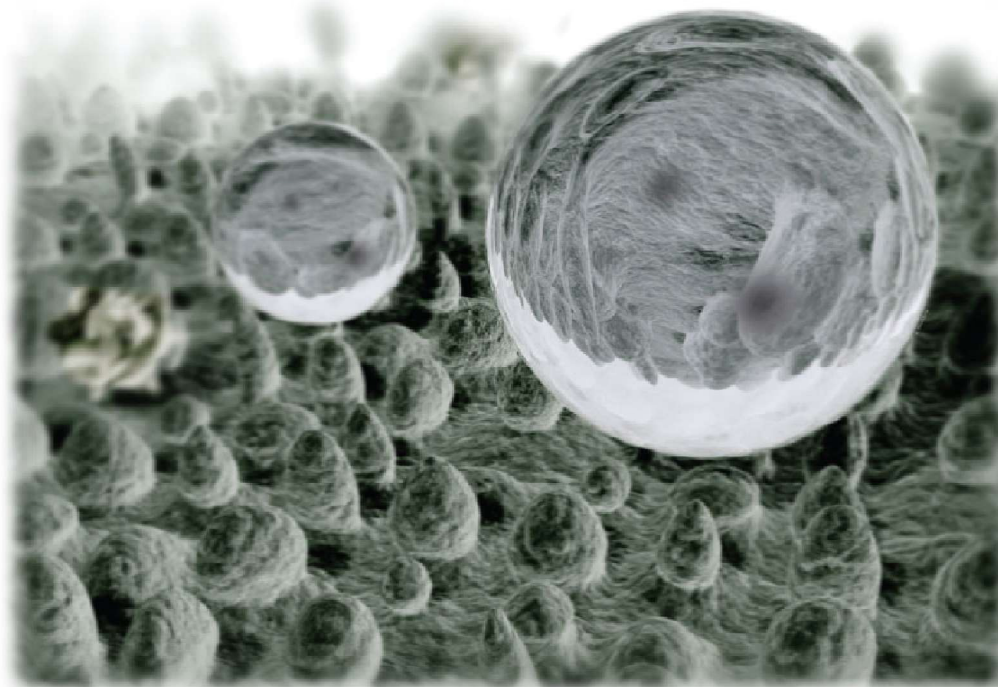


Енергетичні зони на поверхні напівпровідника n-типу:
а) збіднення; б) збагачення

Лекція 9

Методи очистки поверхні

1. Способи очищення поверхонь
2. Метод термічної десорбції
3. Тліючий розряд
4. Газовий розряд
5. Метод іонних пучків
6. Метод напилення



Способи очищення поверхонь

Критерій чистої поверхні - не більше 1% забруднень

Дві групи методів очищення

1. методи попереднього очищення
 2. методи вакуумного очищення.
-

Попереднє очищення

неоднорідності поверхні, обумовлені технологічними процесами виготовлення зразків.

Проблема: ймовірність повторного забруднення поверхні

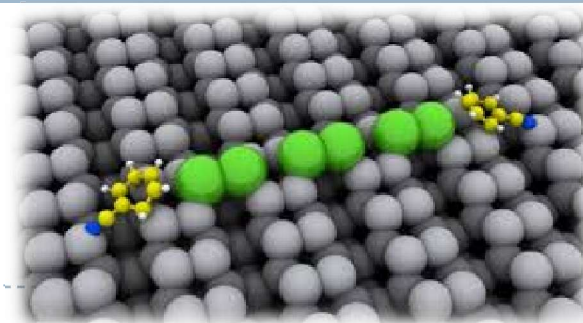
Методи :

- 1) механічна обробка (зменшення розмірів мікронерівностей шляхом шліфування, полірування і т.д.);
 - 2) промивання і травлення (видалення з поверхні жирів, хлоридів, нітридів шляхом промивки розчинниками та травлення кислотами і лугами);
 - 3) електролітичне осадження (отримання мінімальної кількості неоднорідностей в об'ємі речовини підкладки, яка створюється шляхом електролітичного осадження компонентів з розчинів підвищеної чистоти);
 - 4) відновлення речовини з розчину (отримання однорідних поверхонь шляхом використання реакції відновлення з відповідних солей, наприклад, з солей нікелю, срібла, міді, хрому).
-

Вакуумне очищення

Методи:

- 1) метод термічної десорбції;
- 2) іонне травлення;
- 3) метод отримання чистої поверхні шляхом напилення;
- 4) метод очищення з використанням каталітичних реакцій;
- 5) метод сколювання у вакуумі.



Метод термічної десорбції

В процесі нагріву поверхні у вакуумі до визначених температур відбувається руйнування зв'язків фізично і хімічно адсорбованих молекул з поверхнею і пониження концентрації цих молекул поблизу поверхні.

$$T_D \approx 83,8Q$$

Q - теплота адсорбції або хемосорбції (кДж/моль),
 T_D - температура десорбції (К)

Мінімальна температура, необхідна для забезпечення повної десорбції з нагрітої поверхні

Метод термічної десорбції частіше застосовується для очищення металевих поверхонь, оскільки в цьому випадку нагрів можна здійснювати шляхом пропускання електричного струму через зразок або індукційно в електромагнітному полі високої частоти.

Недоліки:

Можливість порушення стехіометрії, зміни хімічного і фазового складу.
 реадсорбція на зразок

Можливий варіант- Газотранспортна реакція

Перебіг

- Напуск в систему газів, що реагують з домішками
- Утворення продуктів реакції, що легко десорбуються
- Видалення їх з поверхні при невисоких температурах

Недоліки:

Вибірковий характер реакцій
 Розчинення газів в об'ємі зразка
 Ретельний підбір газів і температурних режимів

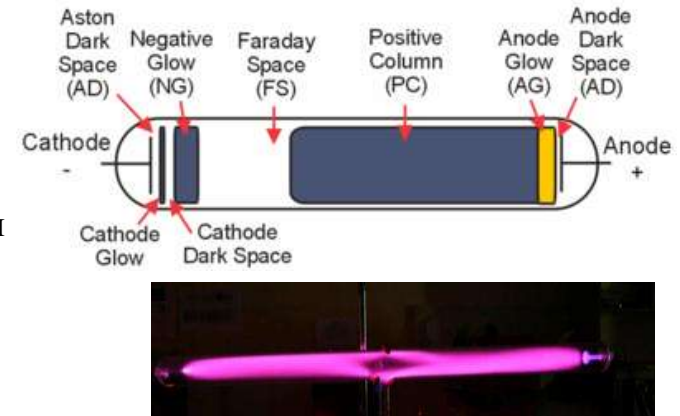
	Q, кДж/моль	T_D , К	$T_{пл}$, К
W+O	650	3100	3653
W+N	398	1900	
W+H	189	90	
W+C ₂ H ₄	427	2040	
W+NH ₃	277	1320	
Ni+O	545	2600	1726
Ni+CO	147	700	
Ni+H	130	620	
Ni+C ₂ H ₄	243	1160	
Ni+NH ₃	155	740	



Тліючий розряд

Тліючий розряд — тип газового розряду із неоднорідним розподілом електричного поля між катодом і анодом.

Тліючий розряд - самостійний розряд при якому катод випромінює електрони внаслідок бомбардування позитивними йонами й квантами. При тліючому розряді проміжок між катодом і анодом розділяється на області, що характеризуються різною яскравістю, і в яких відбуваються різні процеси. Основний спад напруги при тліючому розряді відбувається поблизу катода



Процес розпилювання спостерігається на катоді “катодне розпилювання”.

Тиск газу- (10^{-4} - 10^{-3}) Па - довжина вільного пробігу молекул мала в порівнянні з розрядним об'ємом.

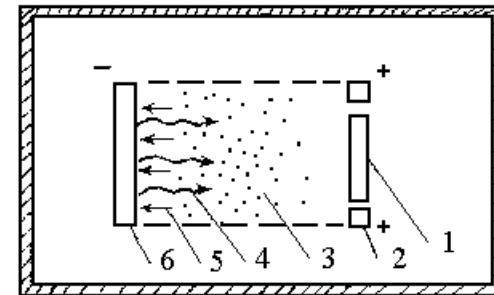
Стають можливими багатократні зіткнення між газовими частинками при розряді, що в свою чергу може призводити до утворення багатократних іонів й до іонізації розпиленних частинок.

Механізми видалення матеріалу з поверхні

Фізичне розпилення - видалення з поверхні атомів унаслідок передачі імпульсу від іонів високої енергії атомам або молекулам, що знаходяться на поверхні

Хімічне розпилення (плазмове травлення) - присутня хімічна реакція і падаючими іонами газу і атомами, що знаходяться на поверхні, з утворенням сполуки, яка видаляється в процесі відкачування.

Приклад: видалення вуглецю або органічних сполук з поверхні в кисневому розряді шляхом окислення CO, OH



► **Термічна десорбція** унаслідок зростання температури поверхні при іонному бомбардуванні

Газовий розряд

Газовий розряд низького тиску в магнітному полі.

Щоб зменшити ефект багатократного зіткнення в газовій плазмі і виключити іонізацію розпилених атомів, застосовують газовий розряд при тиску $1 - 10^{-1}$ Па.

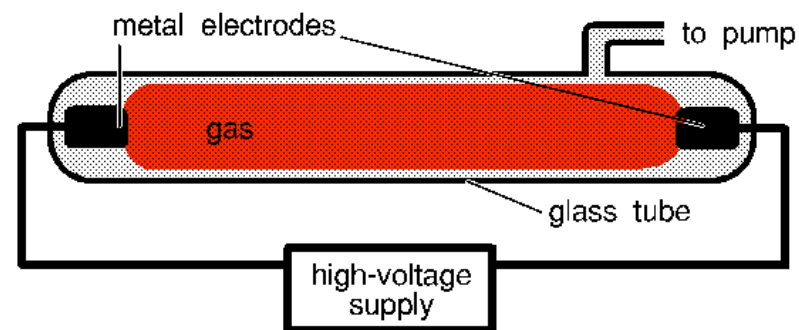
Довжина вільного пробігу молекул газу приблизно рівна розміру розрядного проміжку - зменшується ймовірність іонізації газу електронами.

Для створення щільного потоку іонів при бомбардуванні, запобігання процесам багатократної перезарядки розрядний проміжок поміщають в постійне магнітне поле, паралельне напрямку розряду.

Метод плазми

Плазма низького тиску ($10^{-1} - 10^{-2}$ Па) отримується за допомогою ртутного дугового розряду між анодом і рідким ртутним катодом. Розряд стабілізується і підтримується допоміжним анодом.

Сітка, поміщена між анодом і катодом, дозволяє змінювати густину плазми поблизу анода. В цьому випадку навколо мішені утворюється іонна хмара і відбувається травлення. Кінетична енергія іонів визначається напругою між мішенню і анодом.

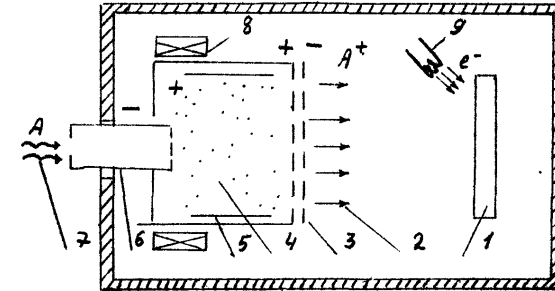


Метод іонних пучків

Бомбардування іонами з $E = 1 \text{ кеВ}$ і $j = 1-10 \text{ мкА/см}^2$

Молекули газу (аргону) іонізуються, прискорюються електростатичним полем, колімуються, спрямовуються на поверхню.

Іони малої енергії взаємодіють тільки з поверхневими атомами



Коефіцієнт розпилення залежить від маси іона, маси атома поверхні, енергії іонів та кута їх падіння. Якщо струм I падаючих іонів і час опромінювання t відомі, то коефіцієнт розпилення S (атом/іон)

$$S = \frac{\Delta m}{A \cdot I \cdot t} \quad \Delta m - \text{втрата маси речовини мішені, } A - \text{масове число атома мішені}$$

Недоліки

- Сегрегація домішок з об'єму, поверхнева дифузія з бічних граней
- Впровадження бомбардуючих часток в об'єм зразка
- Велика кількість структурних дефектів - вакансій, міжвузольні атомів
- Відновлення кристалічної структури, і видалення впроваджених атомів
- Зміна стехіометрії внаслідок вибіркості іонного травлення
- При ковзному падінні найбільш сильно розпорошуються виступаючі ділянки поверхні, плоскі ділянки можуть залишитися забрудненими

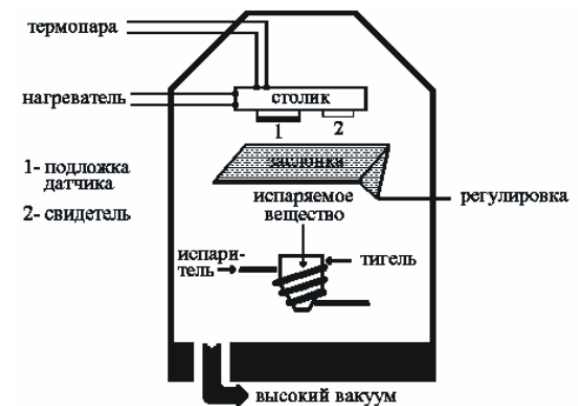
Метод напылення

Етапи

1. Розігрівання напылюваної речовини
2. Атоми речовини випаровуються і переносяться до поверхні підкладки, де вони осідають, утворюючи плівку. Перед початком напылення виконується відпал матеріалу підкладок з метою їх очищення у вакуумі 10^{-7} Па

Приклад

Напылюють метали Zn, Ag, Ni, Pt, Au і оксиди типу Al_2O_3 і SiO_2 . Для отримання чистої необхідно при напыленні підтримувати тиск 10^{-6} Па



Лекція 10

Методи дослідження поверхні

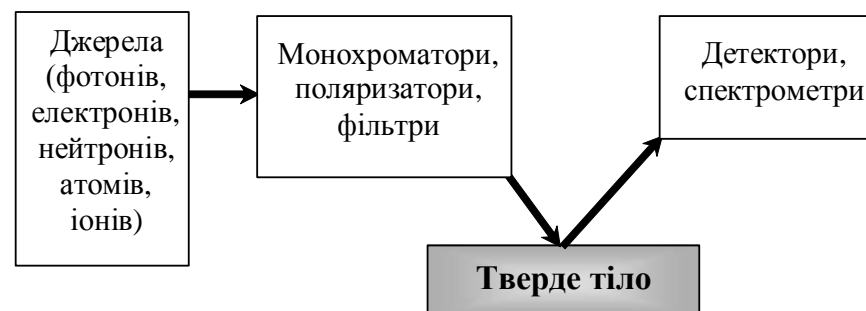
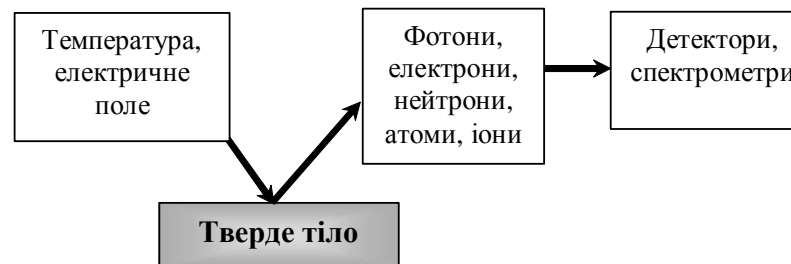
1. Класифікація та завдання методів дослідження поверхонь
2. Оже-електронна спектроскопія
3. Скануюча зондова мікроскопія
4. Скануючі елементи (сканери) зондових мікроскопів
5. Формування та обробка СЗМ зображень
6. Скануюча тунельна мікроскопія
7. Атомно-силова мікроскопія .
8. Контактна атомно-силова мікроскопія
9. Скануюча оптична мікроскопія.
10. Скануюча (растрова) електронна мікроскопія
11. Просвічуюча електронна мікроскопія
12. Елементи кристалографії поверхні
13. Дифракція на двомірній та тримірній ґратці
14. Дифракція рентгенівських променів як метод вивчення поверхні
15. Дифракція електронів як метод дослідження поверхні
16. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія



Класифікація та завдання методів дослідження поверхонь

Загальна схема :

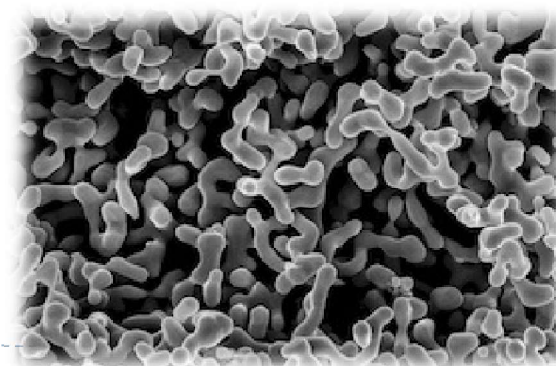
- зразок піддається зовнішньому впливу, що приводить до емісії з нього мікрочастинок.
- аналіз емітованих мікрочастинок дозволяє з певною точністю відновити параметри досліджуваної поверхні.



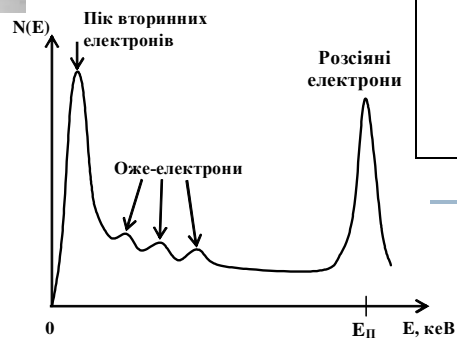
Завдання: визначити внесок поверхневих станів у функціональні властивості, структуру поверхні, склад поверхні

Обмеження методів:

- локальність
- товщина аналізованого шару
- вплив вакууму
- вплив опромінення



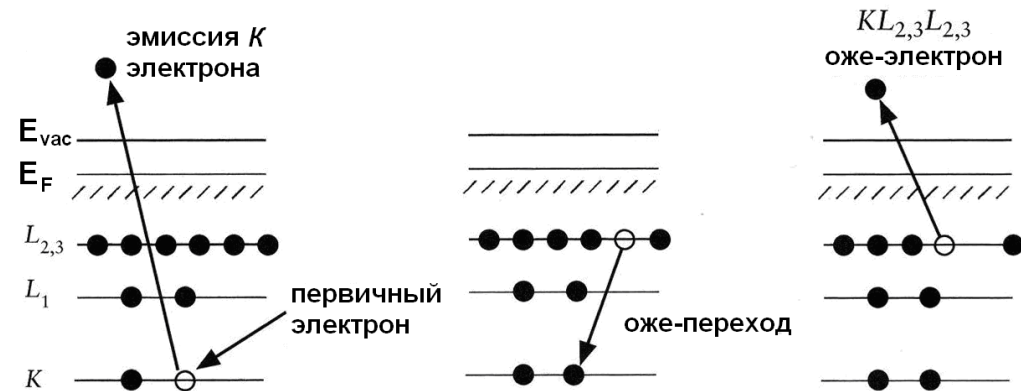
Оже-електронна спектроскопія



Число електронів в оболонці	Квантові числа			Рентгеновський індекс	Спектроскопічне позначення рівня (РФЭС)	Рентгеновське позначення рівня (ОЭС)
	n	l	j			
2	1	0	1/2	1	$1s_{1/2}$	K
6	2	0	1/2	1	$2s_{1/2}$	L_1
		1	1/2	2	$2p_{1/2}$	L_2
			3/2	3	$2p_{3/2}$	L_3
10	3	0	1/2	1	$3s_{1/2}$	M_1
		1	1/2	2	$3p_{1/2}$	M_2
			3/2	3	$3p_{3/2}$	M_3
		2	3/2	4	$3d_{1/2}$	M_4
			5/2	5	$3d_{3/2}$	M_5

Етапи

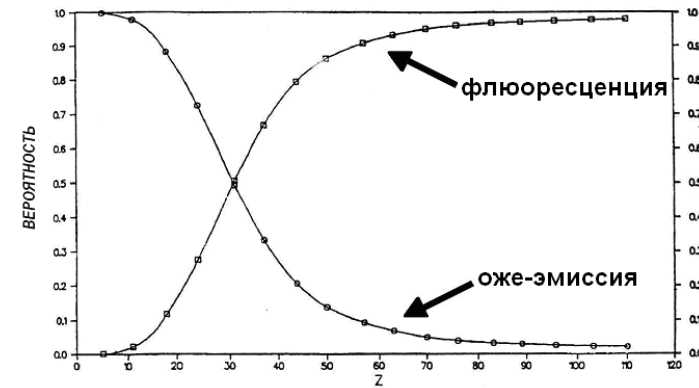
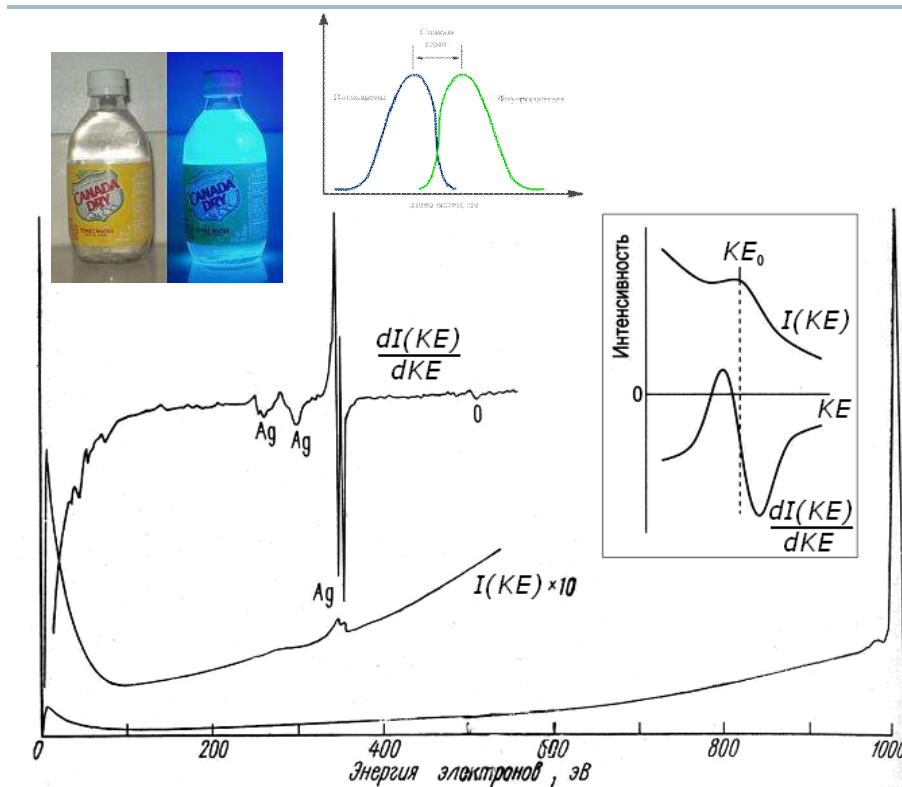
- іонізація основних електронних рівнів первинним електронним пучком;
- оже-рекомбінація (безвипромінювальний оже-перехід);
- емісія оже-електрона;
- реєстрація енергетичного спектру оже-електронів, що покинули зразок.



Оже-електронна спектроскопія

Переваги використання електронного пучка:

- простота отримання електронного пучка потрібної енергії кеВ і інтенсивності;
- можливість фокусування електронного пучка (до одиниць мікрон) і сканування ним поверхні зразка, що дозволяє отримувати інформацію про локальний елементний складі (оже-електронна мікроскопія).



Подання спектрів в диференціальному вигляді дозволяє:

1. Збільшити інтенсивність слабких піків, оскільки похідна не залежить від інтенсивності самого піку;
2. Придушити фон непружнорозсіяних, який слабо залежить від енергії в околі аналізованого оже-електронного піку;
3. Полегшити визначення положення широких оже-електронних ліній.

Оже-електронна спектроскопія

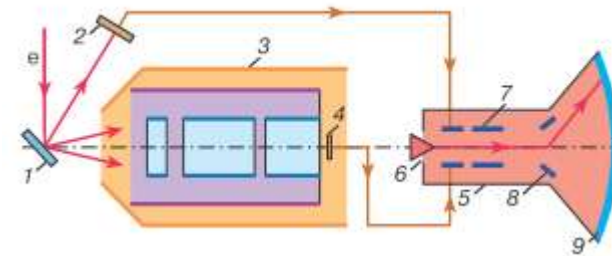
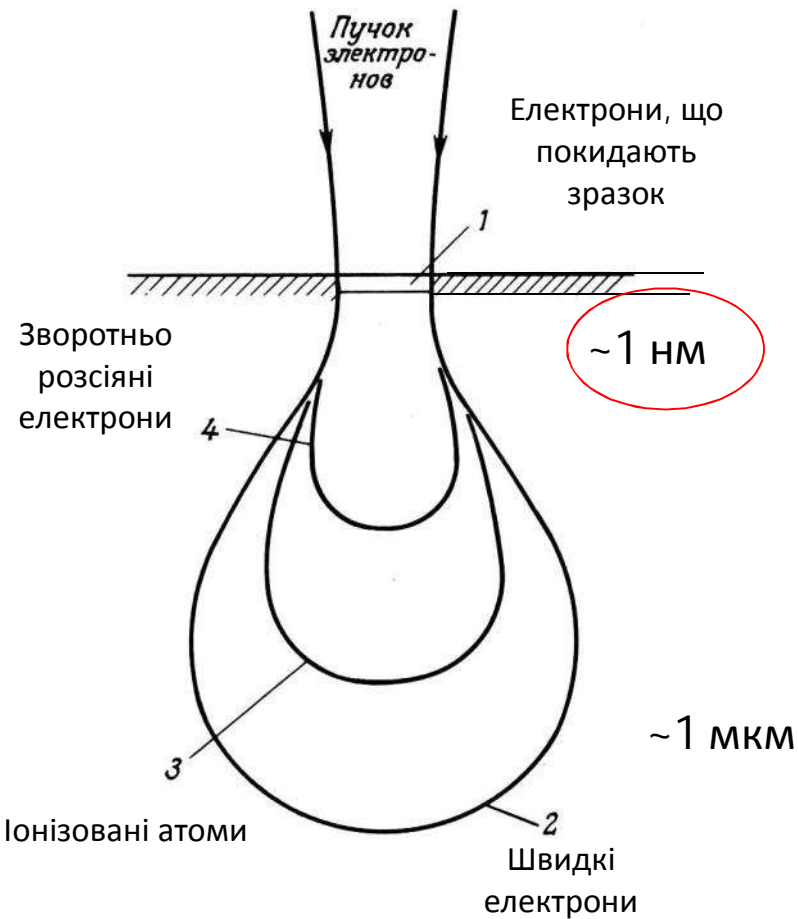


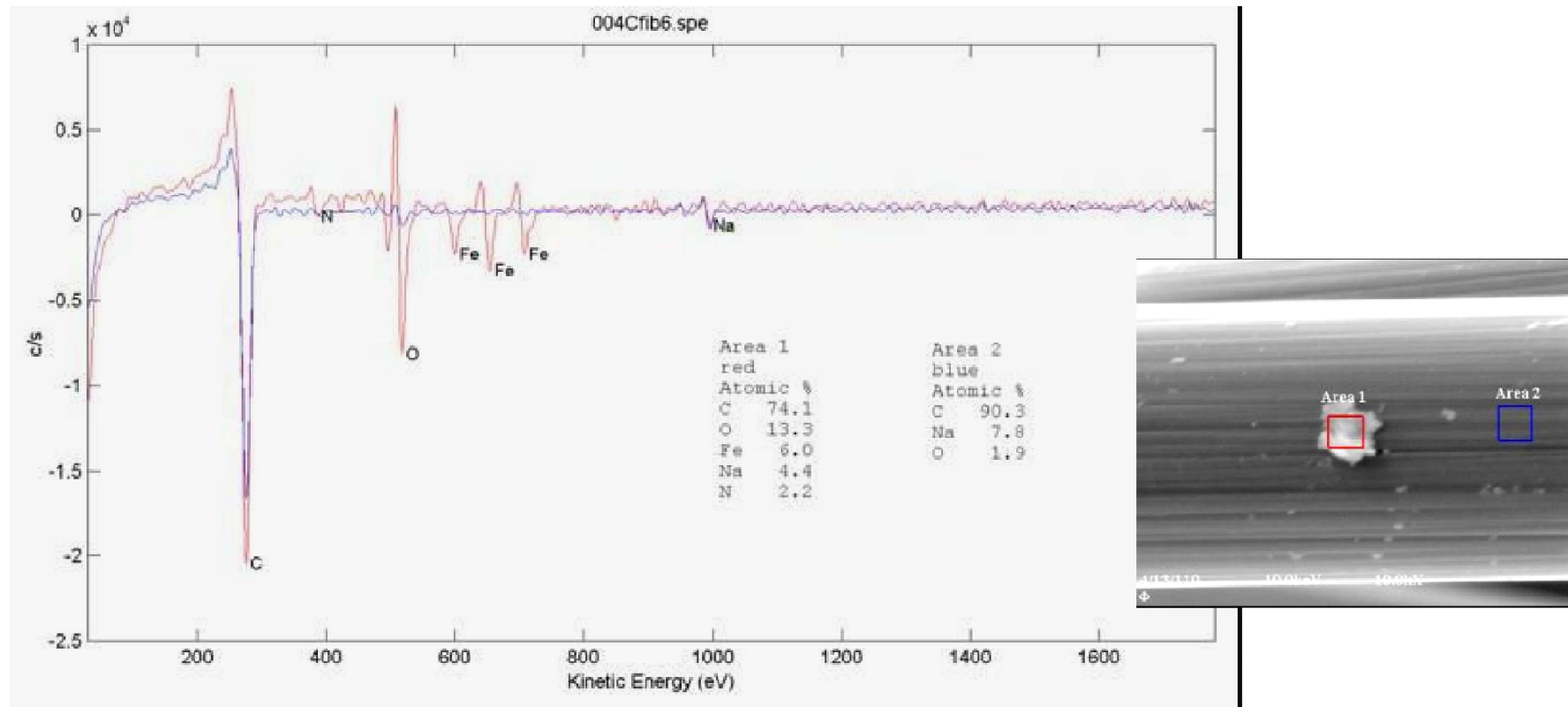
Рис. 5. Схематическое изображение растрового оже-спектрометра: 1 – образец, 2 – коллектор для сбора вторичных электронов, 3 – энергоанализатор электронов, 4 – детектор энергоанализатора, 5 – электронно-лучевая трубка, 6 – катод электронной пушки, 7 – модулятор электронной пушки, 8 – отклоняющие пластины электронно-лучевой трубки, служащие для получения раstra, 9 – экран электронно-лучевой трубки

Характеристики

1. Просторова роздільна здатність до 10 нм,
2. Глибина аналізу 0,5-5 нм,
3. Прискорююча напруга 0-30 кВ,
4. Роздільна здатність по енергії 0,5%,
5. Чутливість 0,3-1,5 ат% при ідентифікації всіх хімічних елементів, крім водню і гелію

Оже-електронна спектроскопія

Оже-спектри мікрочастинки Fe і чистої поверхні зразка



Скануюча зондова мікроскопія

Скануюча зондова мікроскопія - сучасний метод дослідження морфології та локальних властивостей поверхні твердого тіла

Різновиди

Скануючий тунельний мікроскоп (СТМ)-1986

Атомно-силовий мікроскоп (АСМ)

Магнітно-силовий мікроскоп (МСМ)

Електросиловий мікроскоп (ЕСМ)

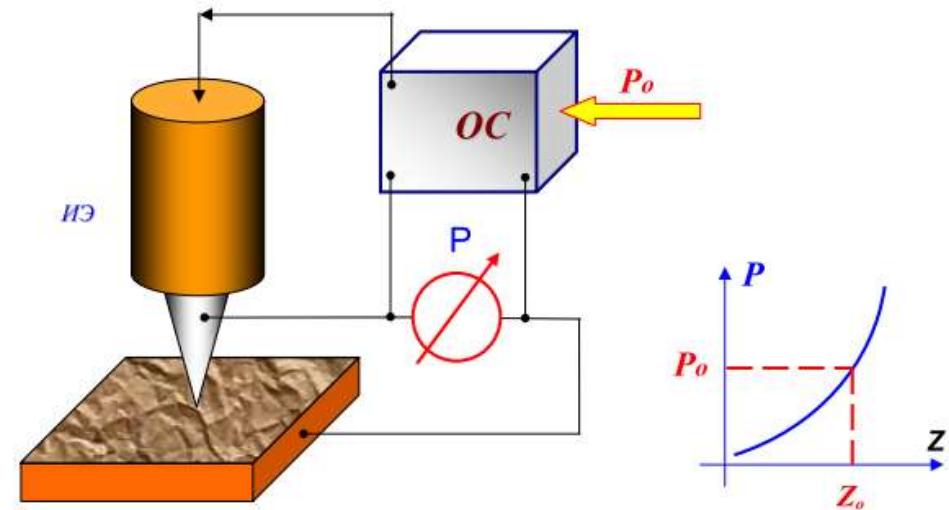
Скануючий оптичний мікроскоп (СОМ)

Загальний принцип

Дослідження мікрорельєфу поверхні і її локальних властивостей проводиться за допомогою зондів.

Робоча частина зондів (вістря) має розміри порядку 10 нм.

Відстань між зондом і поверхнею становить 0,1 - 10 нм.



Технічна організація

Взаємодія зонда з поверхнею характеризується параметром P .

Якщо існує однозначна залежність параметра P від відстані зонд - зразок $P=P(z)$, то цей параметр може бути використаний для організації системи зворотного зв'язку (ЗС), яка контролює відстань між зондом і зразком.

Система зворотного зв'язку підтримує значення параметра P постійним і рівним величині P_0 .

Якщо відстань зонд - поверхня змінюється то відбувається зміна параметра P .

Скануючі елементи (сканери) зондових мікроскопів

Для роботи зондових мікроскопів необхідно **контролювати відстань зонд-зразок** і здійснювати переміщення зонда в площині зразка **з точністю 0,01 нм**.

П'єзоелектрики - змінюють свої розміри в зовнішньому електричному полі.

$$u_{ij} = d_{ijk} E_k$$

u_{ij} - тензор деформацій

E_k - компоненти електричного поля

d_{ijk} - компоненти тензора п'єзоелектричних коефіцієнтів



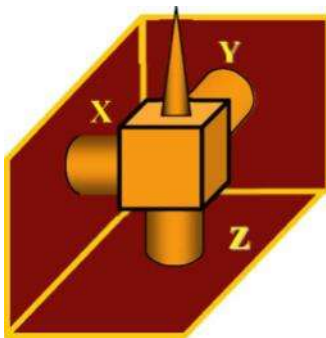
Під дією різниці потенціалів між внутрішнім і зовнішнім електродами трубка змінює свої подовжні розміри

$$\Delta x = d_{\text{перпенд}} \frac{l_0}{h} V$$

h - товщина стінки п'єзотрубки

l_0 - довжина трубки в недеформованому стані

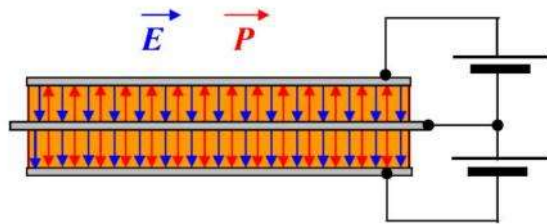
V - різниця потенціалів між внутрішнім і зовнішнім електродами



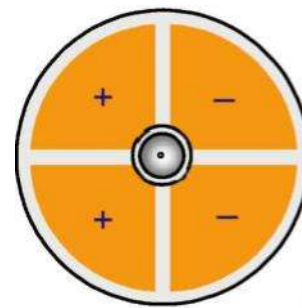
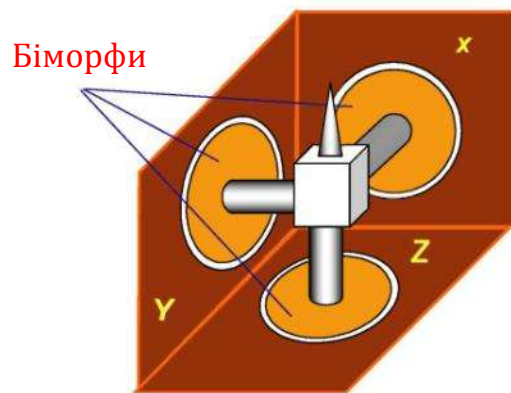
З'єднання трьох трубок в один вузол дозволяє організувати прецизійні переміщення зонда в трьох напрямках.

Такий скануючий елемент називається **триподом**.

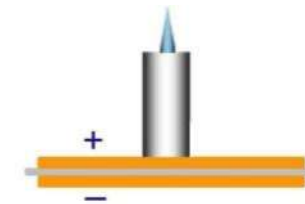
Скануючі елементи (сканери) зондових мікроскопів



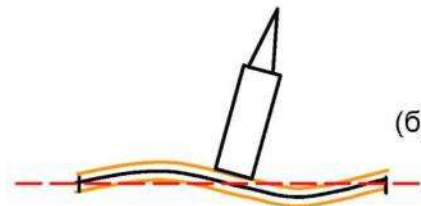
Біморф – дві пластини пьезоелектрика, склеєні між собою так, що вектори поляризації в кожній з них направлені в протилежні сторони. Якщо подати напругу на електроди, то одна пластинка розширюватиметься, інша стискатися, що приведе до вигину елемента.



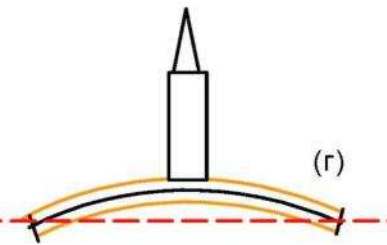
(а)



(в)



(б)



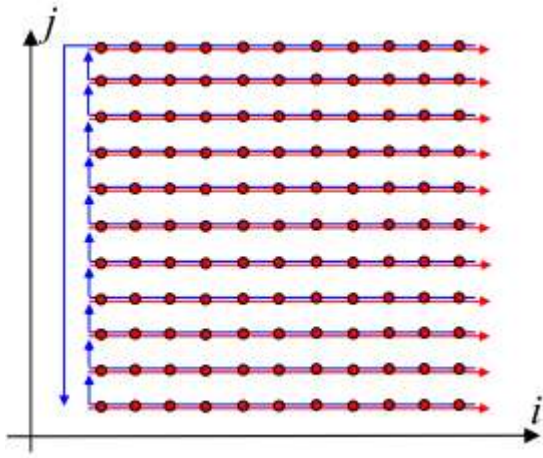
(г)

Якщо зовнішні електроди біморфа розділити на чотири сектори, то можна організувати коливний рух зонда

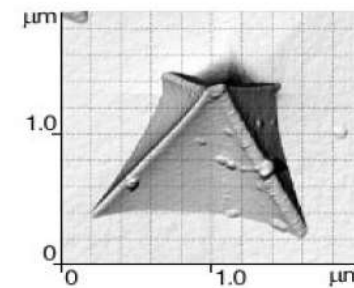
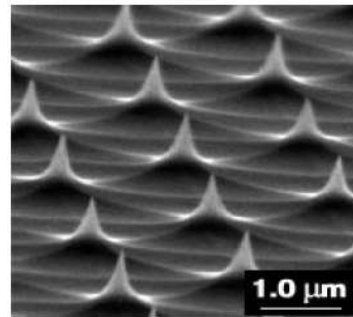
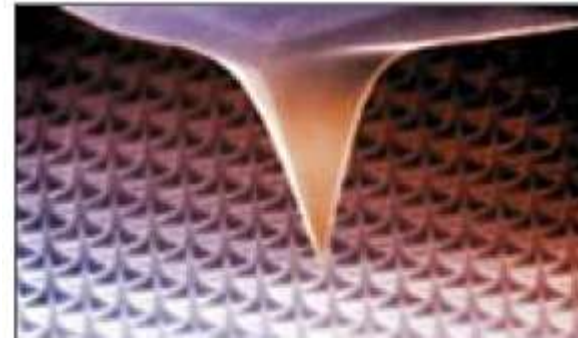


Формування та обробка СЗМ зображень

Зонд рухається уздовж лінії (рядки) спочатку в прямому, а потім у зворотному напрямку (рядкова розгортка), потім переходить на наступний рядок (кадрова розгортка).



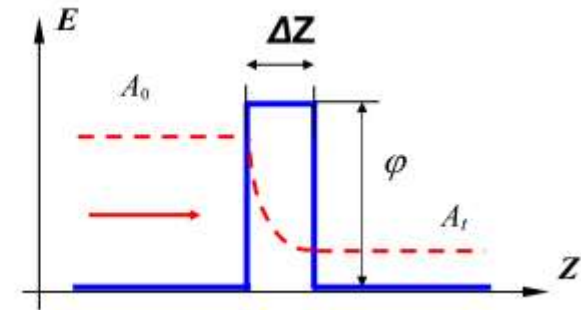
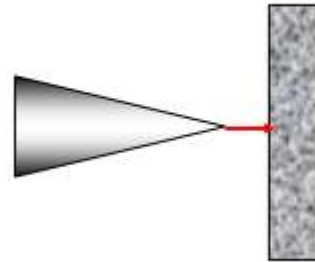
Інформація, отримана за допомогою скануючого зондового мікроскопа, зберігається у вигляді СЗМ кадру - двовимірного масиву цілих чисел



Скануюча тунельна мікроскопія

Принцип роботи СТМ

В основі - тунелювання електронів через вузький потенційний бар'єр між металевим зондом і провідним зразком у зовнішньому електричному полі.



Зонд підводиться до поверхні зразка на відстань декілька ангстрем.

Утворюється тунельно-прозорий потенціальний бар'єр, висота якого визначається значеннями роботи виходу електронів з матеріалу зонда φ_P і зразка φ_S .

$$\varphi^* = \frac{1}{2}(\varphi_P + \varphi_S)$$

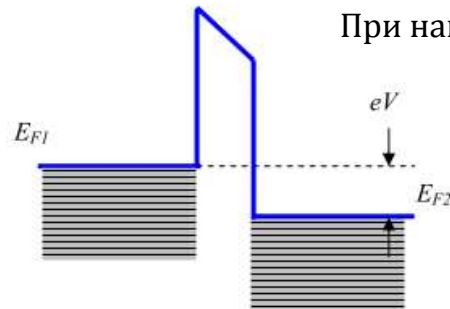
Ймовірність тунелювання електрона (коефіцієнт проходження) через одновимірний бар'єр прямокутної форми

$$W = \frac{|A_T|^2}{|A_0|^2} \cong e^{-k\Delta Z} \quad k = \frac{4\pi\sqrt{2m\varphi^*}}{h}$$

A_0 - амплітуда хвильової функції електрона, що рухається до бар'єру,
 A_T - амплітуда хвильової функції електрона, що пройшов крізь бар'єр,
 k - константа загасання хвильової функції в області бар'єру;
 ΔZ - ширина бар'єру



Скануюча тунельна мікроскопія



При накладанні різниці потенціалів V між зондом і зразком тече тунельний струм

$$j_t = j_0 (\varphi^* \exp(-A\sqrt{\varphi^*} \Delta Z) - (\varphi^* + eV) \exp(-A\sqrt{\varphi^* + eV} \Delta Z))$$

$$j_0 = \frac{e}{2\pi h (\Delta Z)^2} \quad A = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m}$$

$$j_t = j_0(V) e^{-\frac{4\pi}{h} \sqrt{2m\varphi^*} \Delta Z}$$

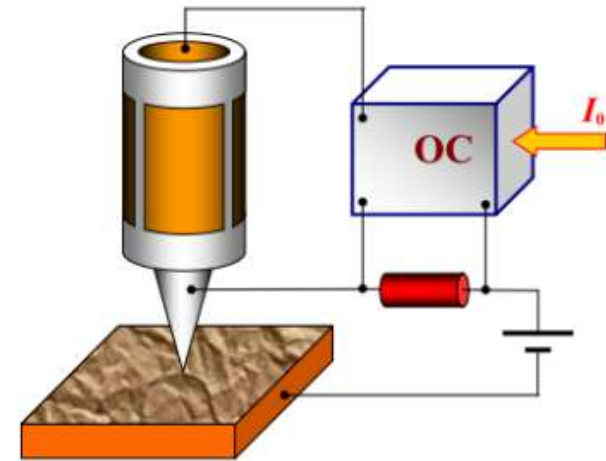
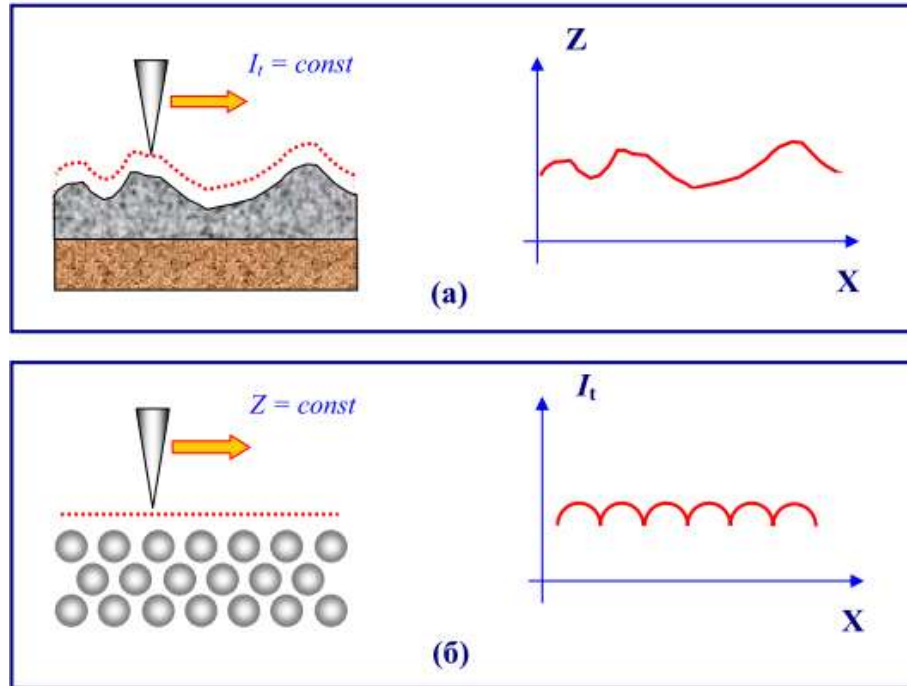
Експоненціальна залежність тунельного струму від відстані дозволяє здійснювати регулювання відстані між зондом і зразком в тунельному мікроскопі з високою точністю.

СТМ – електромеханічна система зі зворотним зв'язком.

Система зворотного зв'язку підтримує тунельний струм між зондом і зразком на заданому рівні (I_0).

Контроль величини тунельного струму і відстані зонд-поверхня здійснюється за допомогою переміщення зонда уздовж осі Z за допомогою п'єзоелектричного елемента

Скануюча тунельна мікроскопія



Два методи формування зображення рельєфу поверхні

-метод постійного тунельного струму - зонд переміщається уздовж поверхні, здійснюючи растрове сканування, при цьому зміна напруги на Z - електроді п'єзоелемента в колі зворотного зв'язку (яка повторює рельєф поверхні зразка) записується в пам'ять комп'ютера у вигляді функції $Z = (x, y)$.

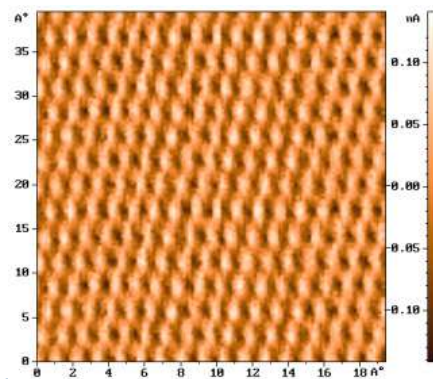
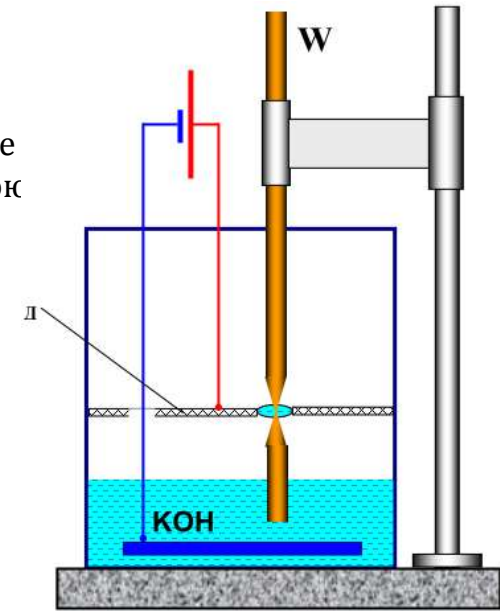
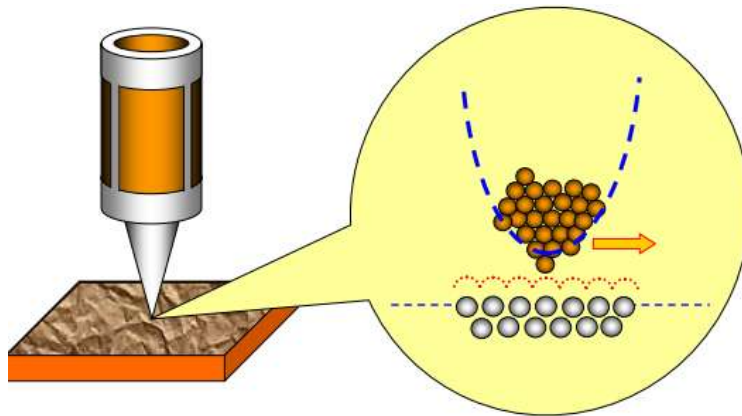
-метод постійної висоти - зонд переміщається над поверхнею на сталій відстані декілька ангстрем, при цьому зміни тунельного струму реєструються в якості зображення поверхні

Скануюча тунельна мікроскопія

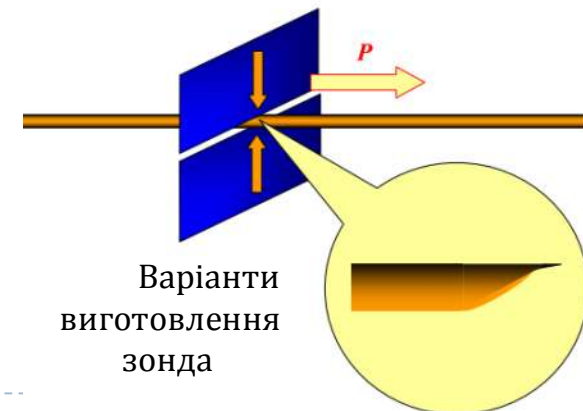
Висока **просторова роздільна здатність** СТМ визначається експоненціальною залежністю тунельного струму від відстані до поверхні.

Роздільна здатність **в напрямку по нормалі** до поверхні досягає 0,01 нм.

Латеральна роздільна здатність залежить від матеріалу зонда і визначається не макроскопічним радіусом кривизни кінчика вістря, а його атомарної структурою

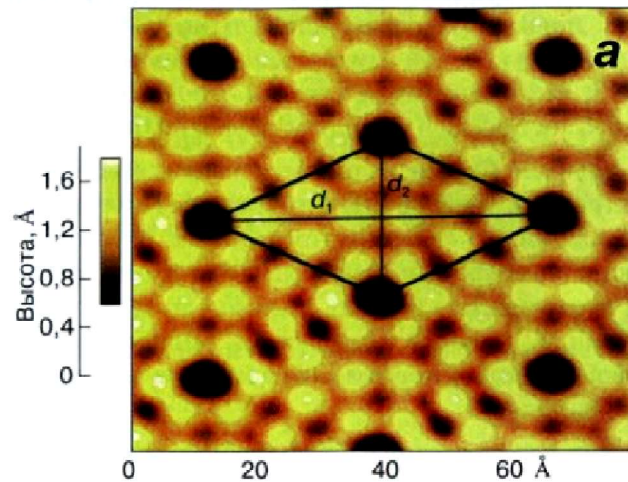


Приклад зображення
Піролітичний
графіт



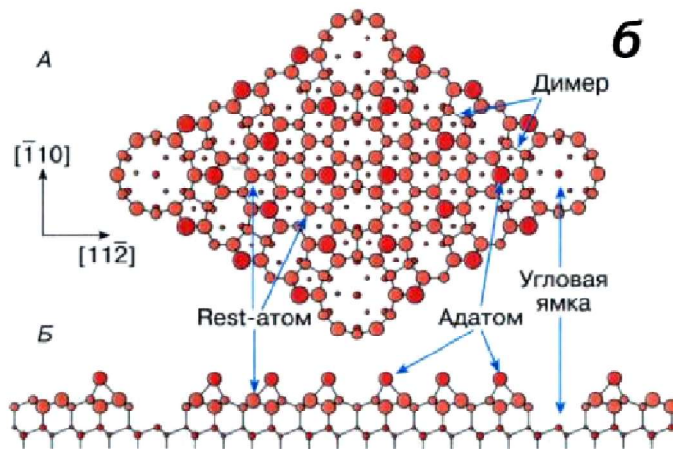
Варіанти
виготовлення
зонда

Спостереження поверхні кремнію (111)



СТМ-зображення реконструйованої поверхні кремнію Si(111)7×7, отриманої при напрузі $V=1.96$ В і туннельному струмі $I=0.4$ нА:

чорним ромбом виділена елементарна комірка, в якій знаходиться 12 адатомов,
Довжини діагоналей $d_1=46.6$ Å, $d_2=26.9$ Å.

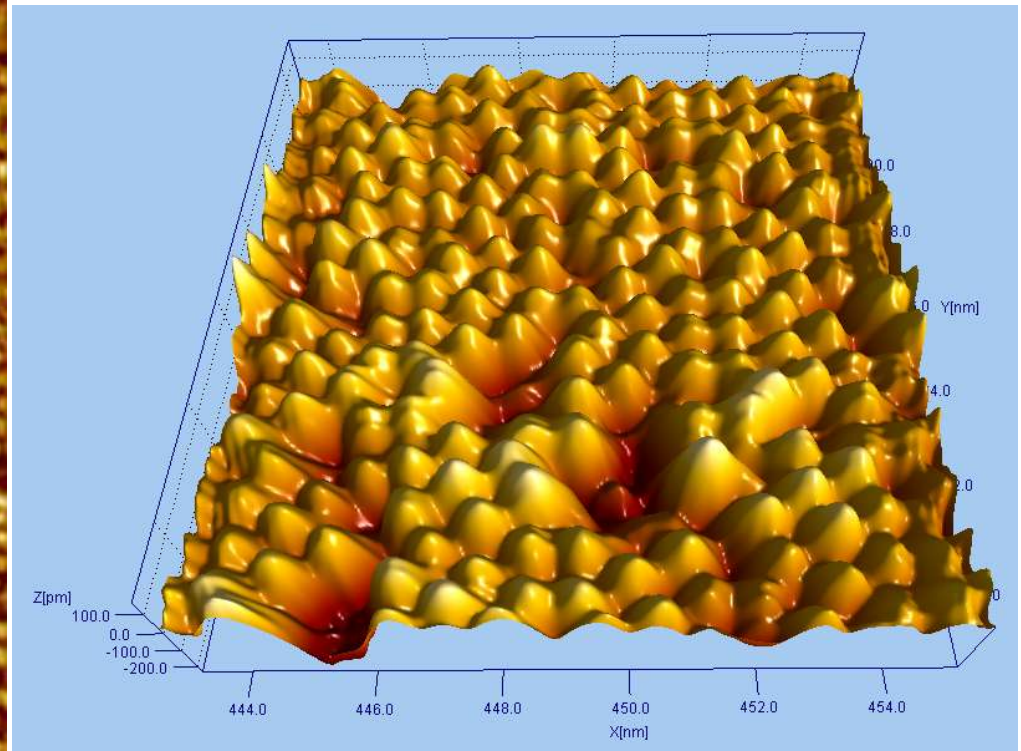
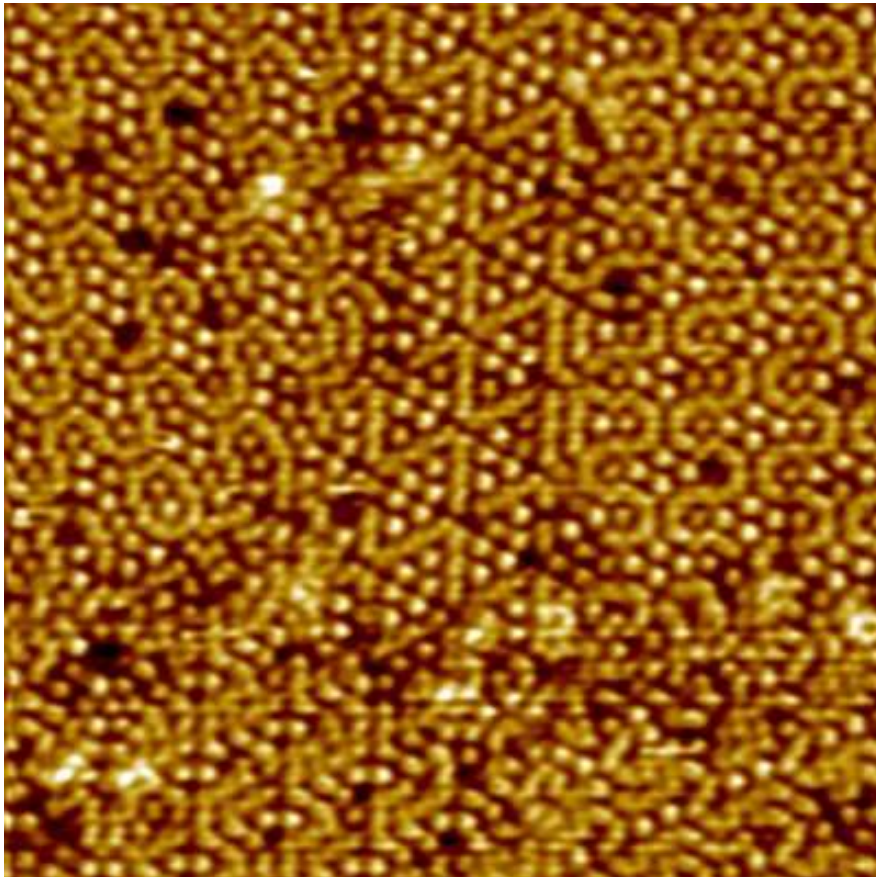


Модель реконструкції поверхні 7×7

(А – вид сверху, Б – вид сбоку)

елементарна комірка містить 12 адатомів и 9 димерів

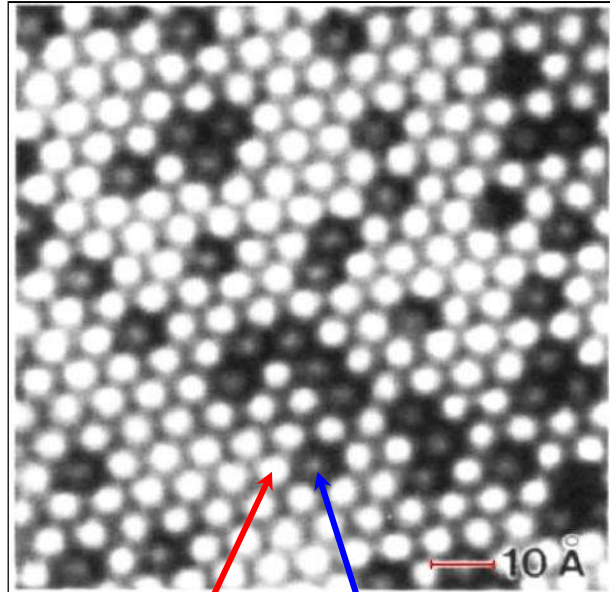
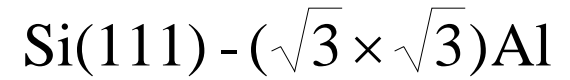
Спостереження поверхні кремнію (111)



12×12 нм



Спостереження атомів алюмінію поверхні кремнію (111)



СТМ - зображення поверхні Si з моношаром адсорбованих атомів Al, які утворюють поверхневу решітку

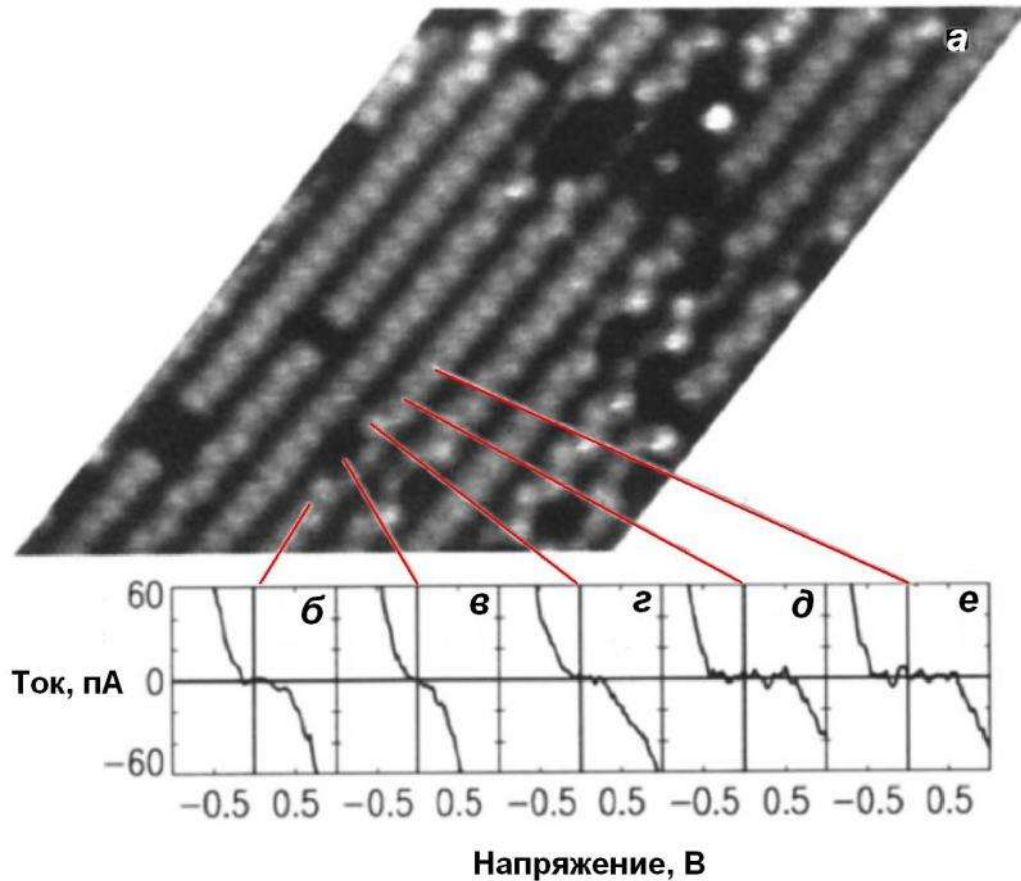
Світлі кружки відповідають атомам Al, темні - атоми Si

[R.J. Hamers // Annu. Rev. Phys. Chem. 40 (1989) p.531.]

Al

Si

Спостереження поверхневих дефектів кремнію (001)



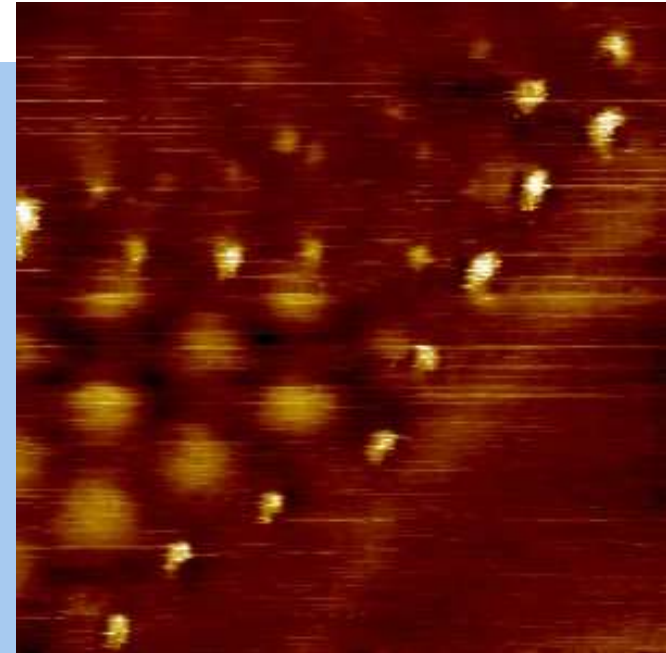
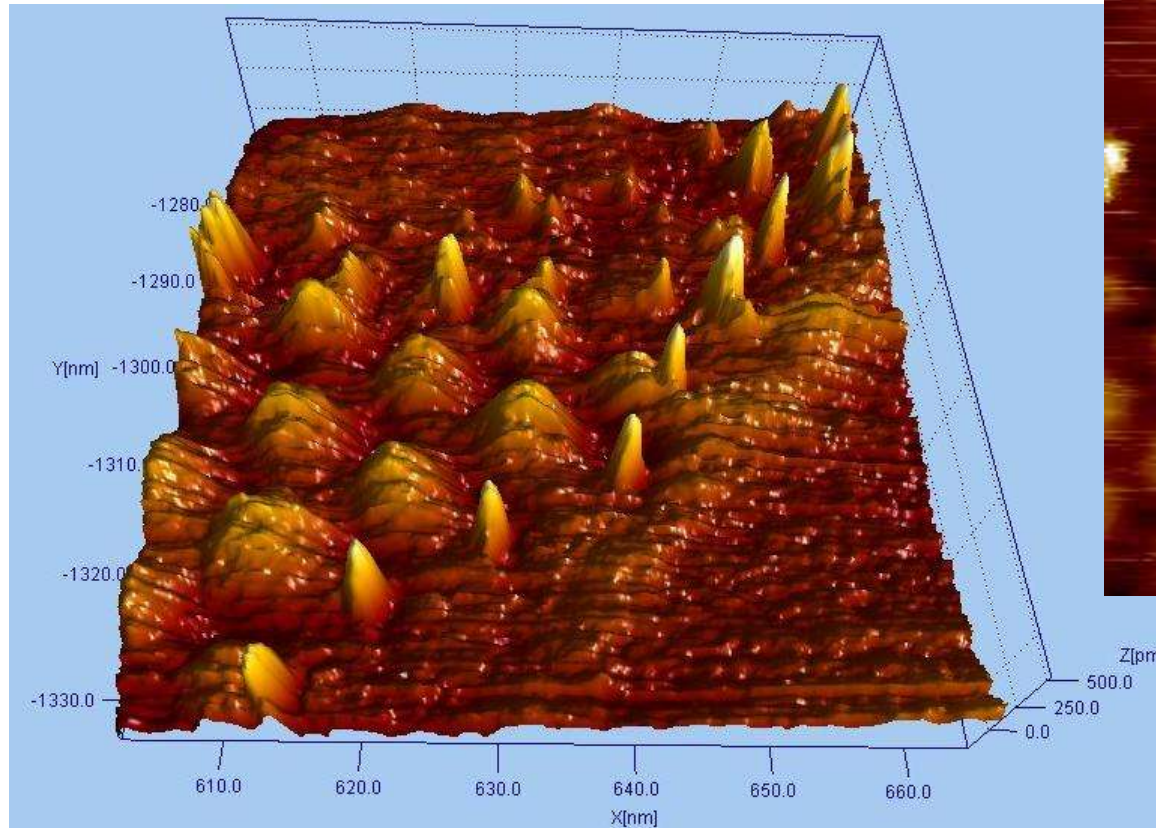
Топографічне СТМ-зображення поверхні Si (001) з точковими дефектами

Тунельні вольт-амперні характеристики, що показують розходження локальної електронної структури поверхні (поверхневі стани в забороненій зоні) в точках на різній відстані від точкового дефекту (б-е)

[Z. Klusek et al. // Appl. Surf. Sci. 161 (2000) p.508]

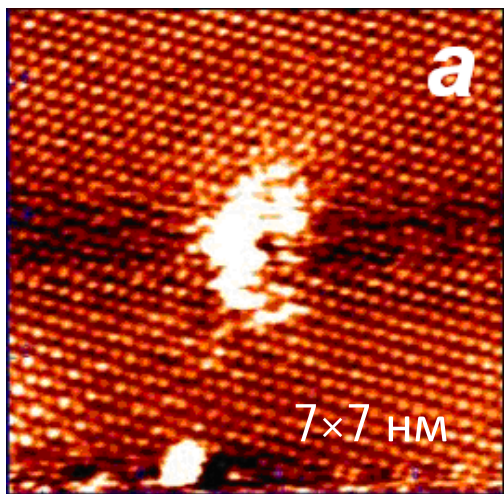


Спостереження поверхні графіту

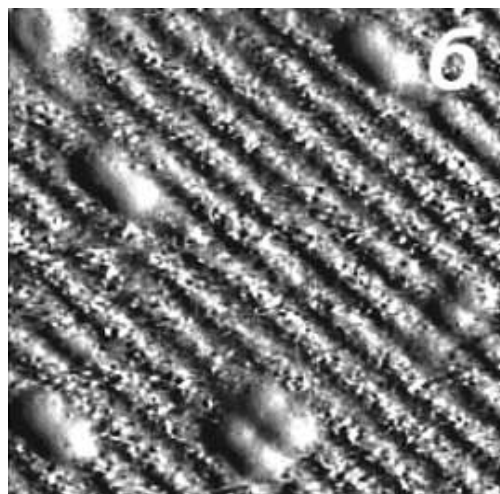


Впорядковані 1D і 2D структури: відстань між елементами структури 10.0 нм, висота 0.3 нм

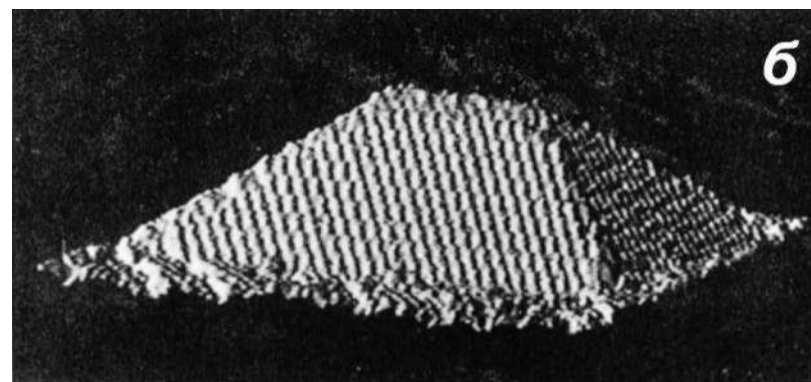
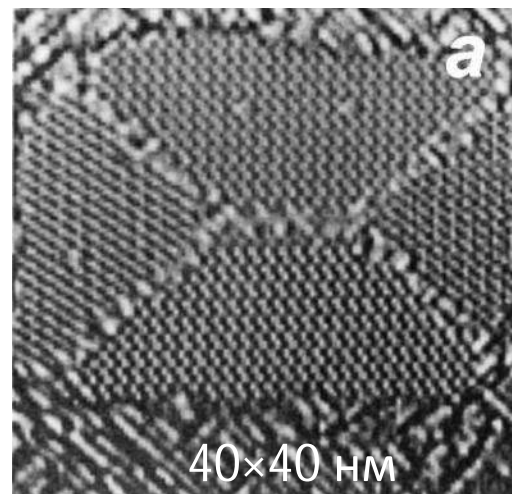
Спостереження морфології нанокластерів на поверхні підкладки



Нанокластер Au на поверхні кремнію



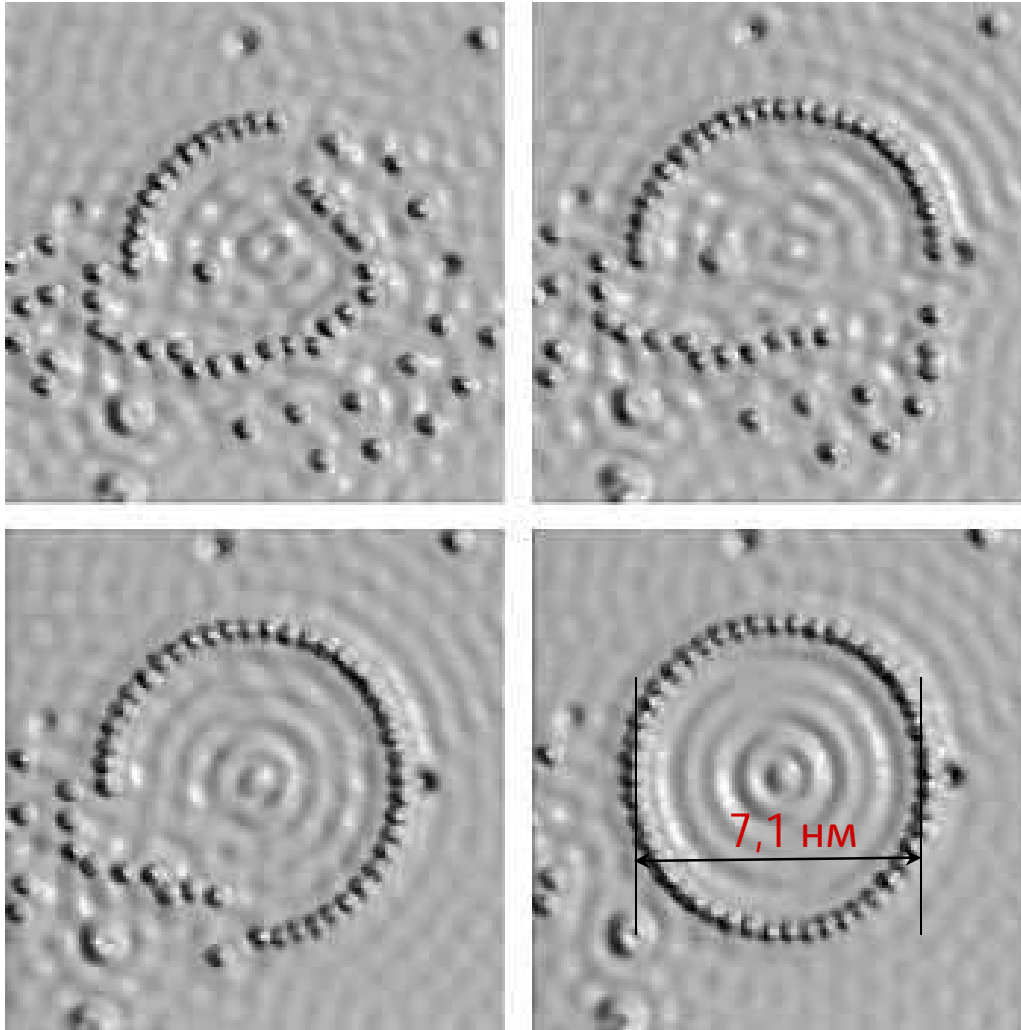
Нанокластер Pd на поверхні TiO₂(110), термічне осадження



Нанокластер Ge на поверхні Si(100), висота кластера 2.8 нм.



Маніпуляція атомами: «квантовий паркан»



СТМ-зображення, що ілюструють процес формування "квантової загороди" з 48 атомів Fe на поверхні Cu (111):

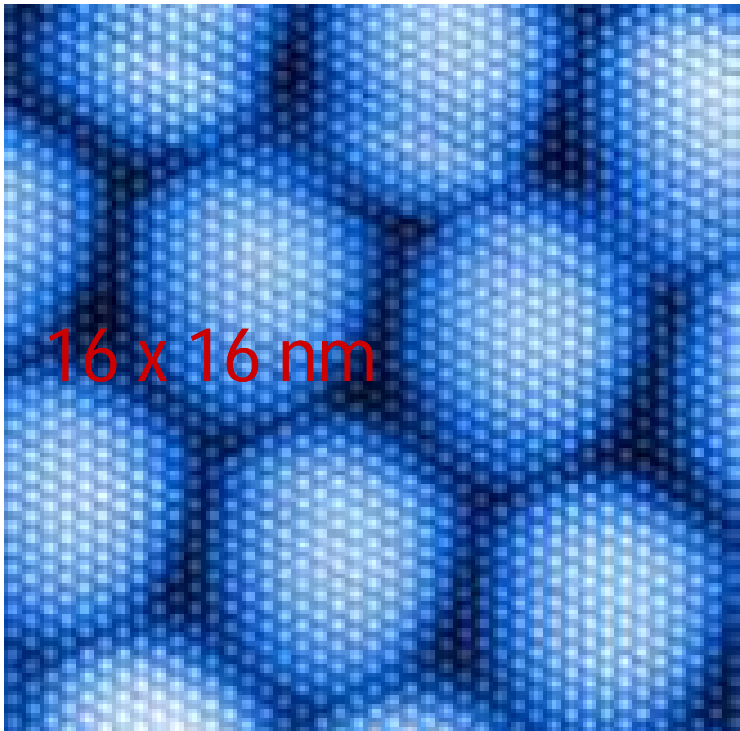
Квантовий паркан - двомірна яма циліндричної форми для електронів на поверхні.

Кругові хвилі, видимі на СТМ-зображенні всередині загороди - стоячі електронні хвилі.

[Crommie M.F., Lutz C.P., Eigler D.M. // Nature. 1993. V.363. P.524-527]



Низькотемпературна СТМ



СТМ зображення атомних надструктур, що формують гексагональні доменів в моношарі атомів Хе, фізично адсорбованих на поверхні графіту при $T = 5 \text{ K}$

Тунельний струм $0,1 \text{ nA}$,
Напруга $3,2 \text{ V}$

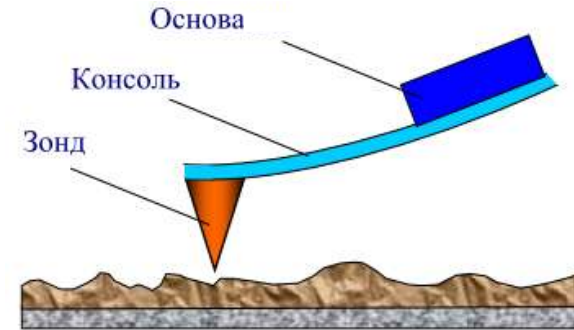
[*B. Grimm, H. Hövel, M. Pollmann, B. Reihl Phys. Rev. Lett. 83, 991 (1999)*]



Атомно-силової мікроскопії

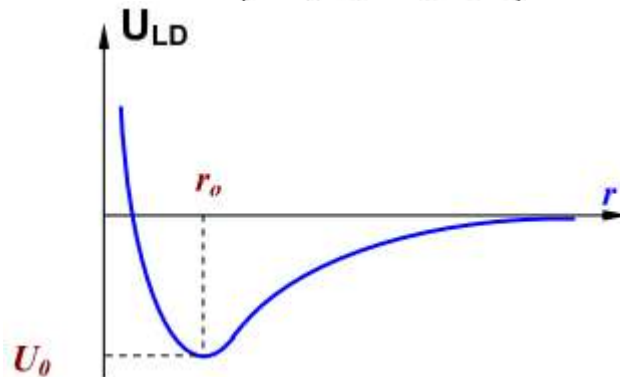
В основі роботи АСМ лежить **силова взаємодія між зондом і поверхнею**, для реєстрації якої використовуються датчик – пружну консоль з гострим зондом на кінці.

Сила, що діє на зонд з боку поверхні, призводить до вигину консолі. Реєструючи величину вигину можна визначити силу взаємодії зонда з поверхнею.



Енергія ван-дер-ваальсових взаємодії двох атомів, що знаходяться на відстані r один від одного описується потенціалом Леннарда-Джонса

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 + \left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} \right\}$$



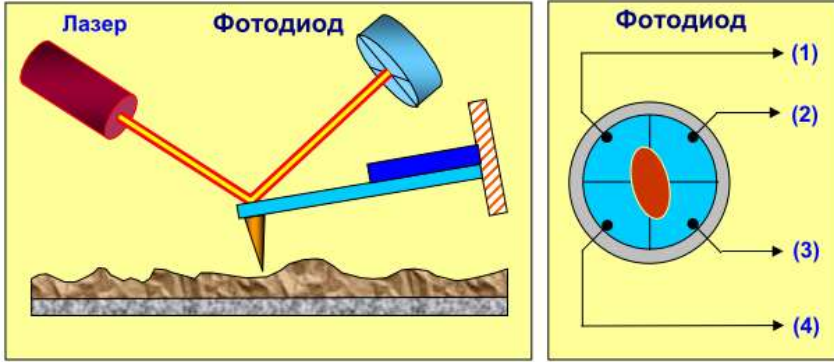
Зонд притягається зразком на великих відстанях і відштовхується на малих

Повна енергія системи сума енергій елементарних взаємодій для кожного з атомів зонда і зразка

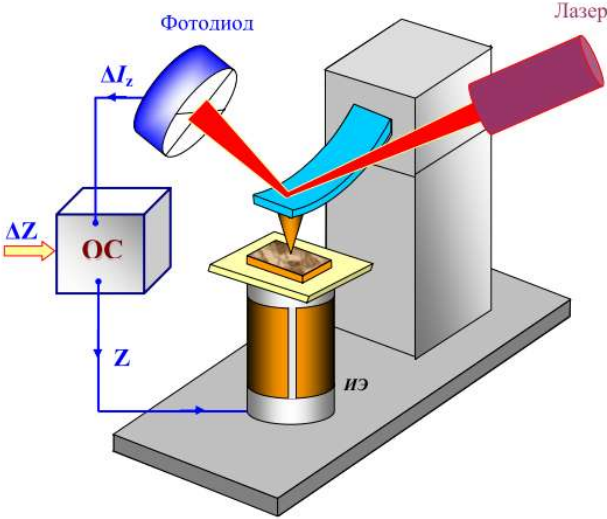
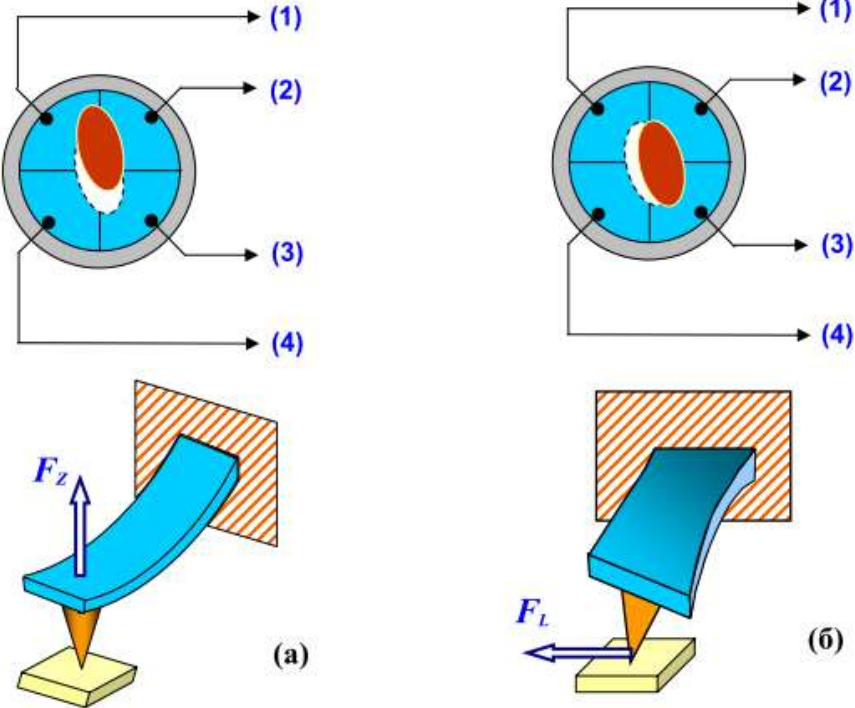
$$W_{PS} = \iiint_{V_p V_s} U_{LD}(r-r') n_p(r') n_s(r) dV dV'$$

$$\vec{F}_{PS} = -\text{grad}(W_{PS})$$

Атомно-силова мікроскопія

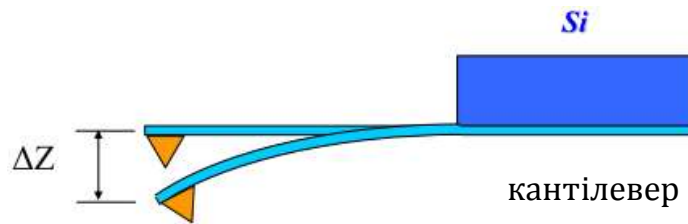


Основні реєстровані оптичною системою параметри
 - деформації вигину консолі під дією Z-компонент сил притягання або відштовхування (F_z);
 - деформації кручення консолі під дією латеральних компонент сил (F_L) взаємодії зонда з поверхнею.



Відповідність між типом пружних деформацій консолі зонда і зміною положення плями на фотодіоді

Зондові датчики атомно-силових мікроскопів



На поверхню кремнію осаджується шар фоторезиста (2).

Частина фоторезиста віддаляється за допомогою хімічного травлення і проводиться імплантація іонів бору (3).

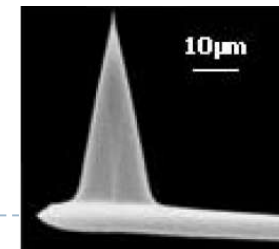
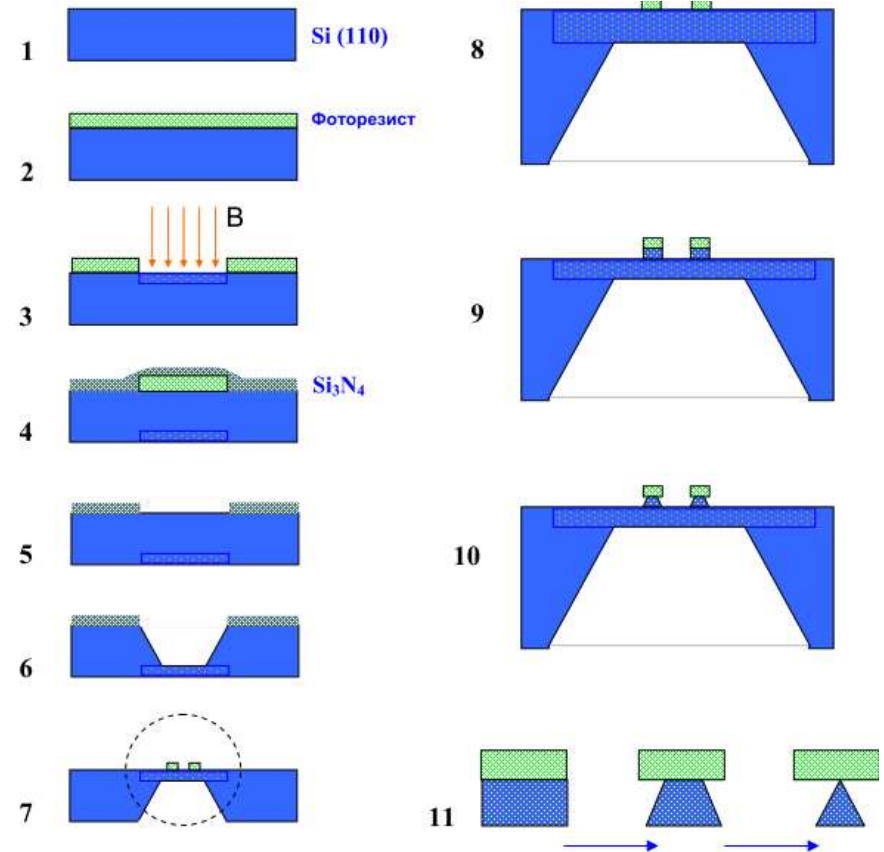
Фоторезист змивається і проводиться термічний відпал, атоми бору вбудовуються в кристалічну решітку кремнію з утворенням стоп-шару, який зупиняє процес травлення. На зворотному боці пластини формується шар фоторезиста над областю, імплантованою бором. Пластина покривається шаром Si_3N_4 (4).

Проводиться травлення фоторезиста, він набухає і зриває розташовану безпосередньо над ним плівку Si_3N_4 (5).

Пластина кремнію протравлюється наскрізь до стоп-шару (6). Si_3N_4 змивається, і на зворотному боці пластини в легованій області методом фотолітографії формуються острівці з фоторезиста (7,8).

Проводиться травлення кремнію, в результаті якого отримують стовпчики під острівцями фоторезиста (9).

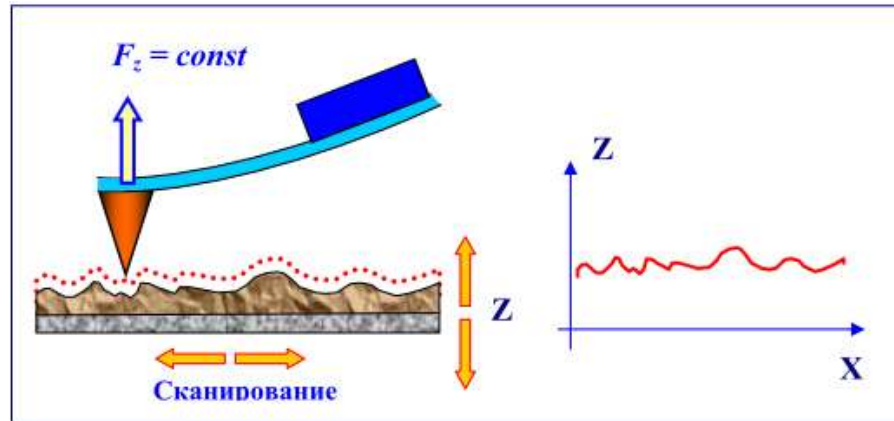
За допомогою плазмового травлення з стовпчиків кремнію формуються голки (10,11).



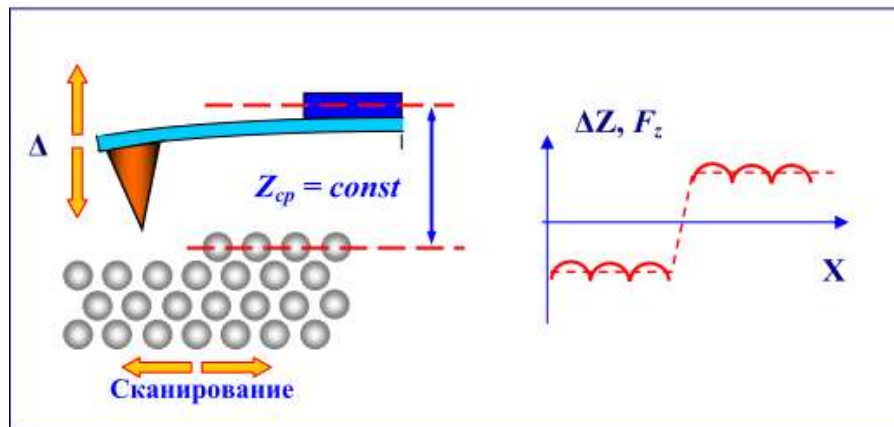
Контактна атомно-силова мікроскопія

Методи отримання інформації про рельєф і властивості поверхні з допомогою АСМ:

- контактні квазістатичного
- безконтактні коливальні.



У **контактних** методиках зонд торкається поверхні, Сили притягання і відштовхування, що діють з боку зразка, врівноважуються силою пружності консолі.



У **безконтактних** методиках зонд рухається на висоті Z_{cp} над зразком, при цьому в кожній точці реєструється вигин консолі, пропорційний силі, що діє на зонд з боку поверхні.

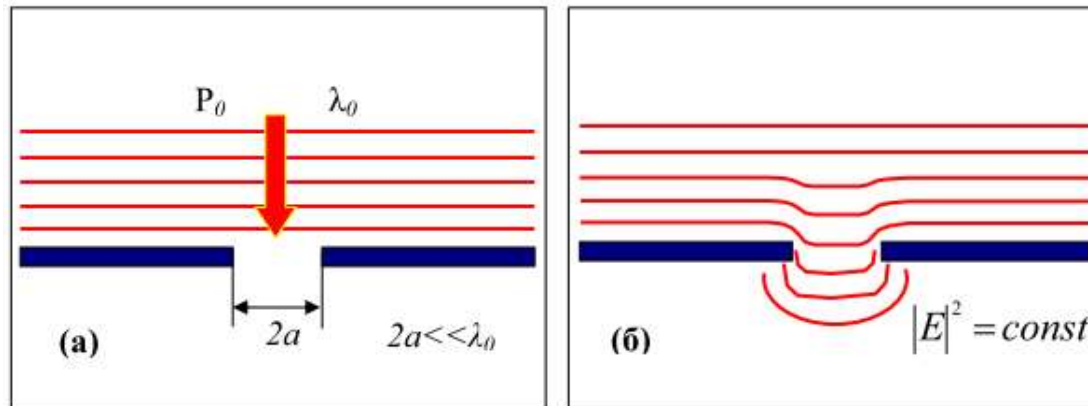
Скануюча оптична мікроскопія

Дифракційне обмеження-

існує мінімальний розмір (R) об'єкта, зображення якого може бути побудоване оптичною системою при використанні світла з довжиною хвилі λ в середовищі з показником заломлення n :

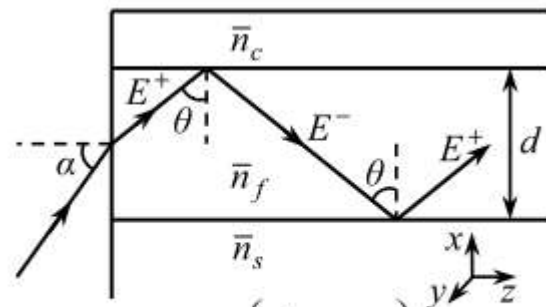
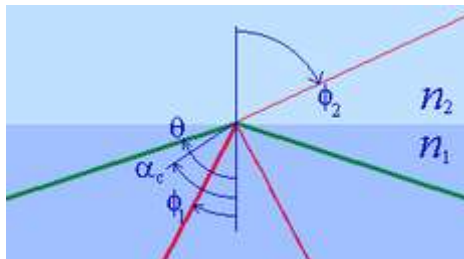
$$R \approx \frac{\lambda}{2n}$$

$$R > 200 \div 300 \text{ нм}$$



Скануюча оптична мікроскопія. Принцип дії.

Повне внутрішнє відбивання

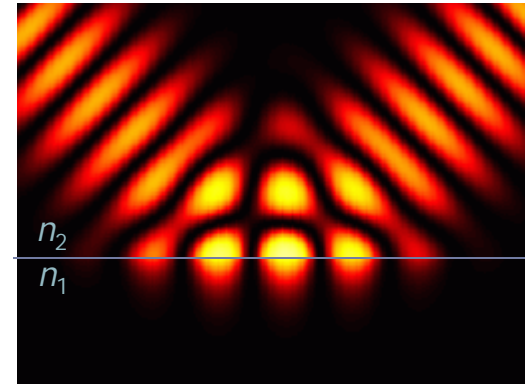


$$\theta = \arccos \left(\frac{1}{\bar{n}_f} \sin \alpha \right)$$

$$\sin \alpha_{\max} = A = \sqrt{\bar{n}_f^2 - \bar{n}_s^2}$$

$$x_s \cdot \text{tg} \theta = z_s$$

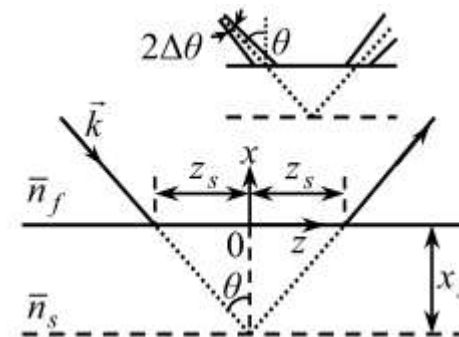
Глибина проникнення за межу розділу



Границя розділу

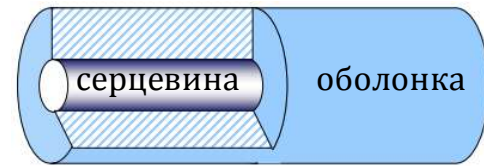
Зсув Гуса-Хенхена

Ефект Гуса-Хенхена - явище поперечного зсуву відбитої хвилі відносно падаючої при повному внутрішньому відбиванні

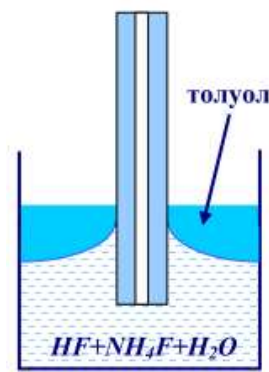


Оптичне тунелювання

Скануюча оптична мікроскопія



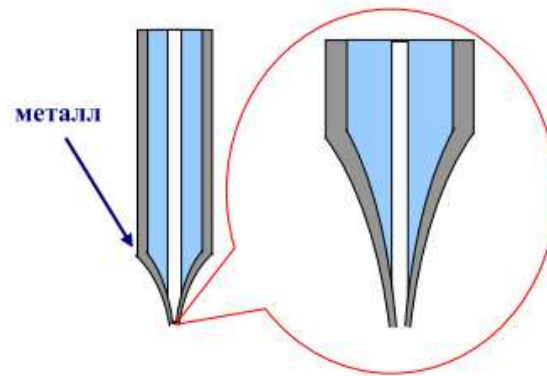
ОПТОВОЛОКНО



(а)

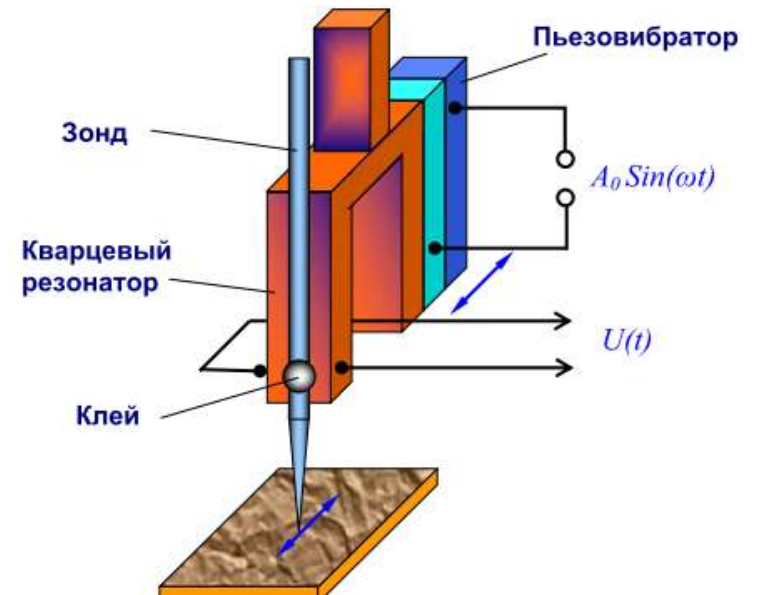


(б)

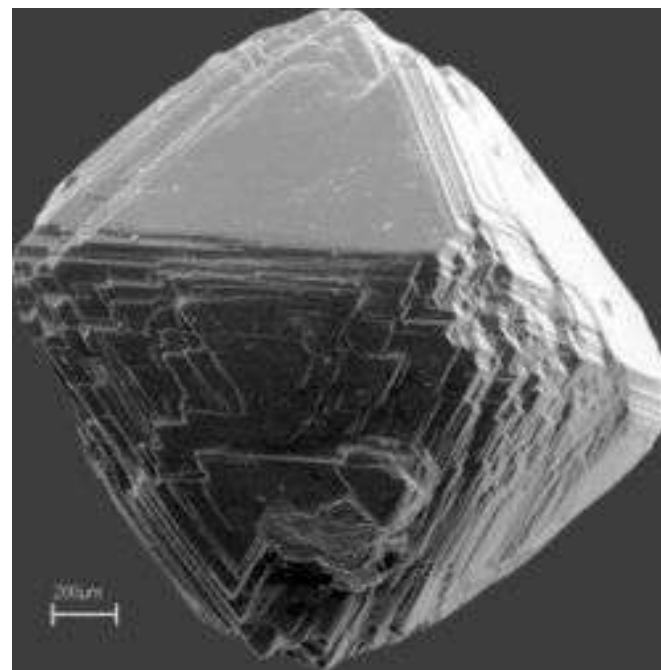
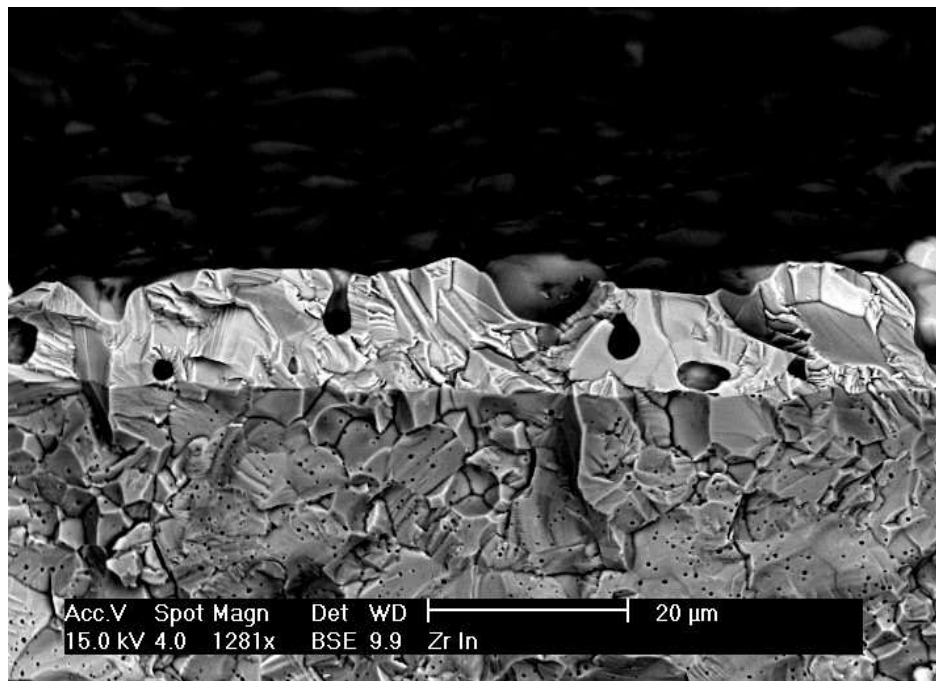


(в)

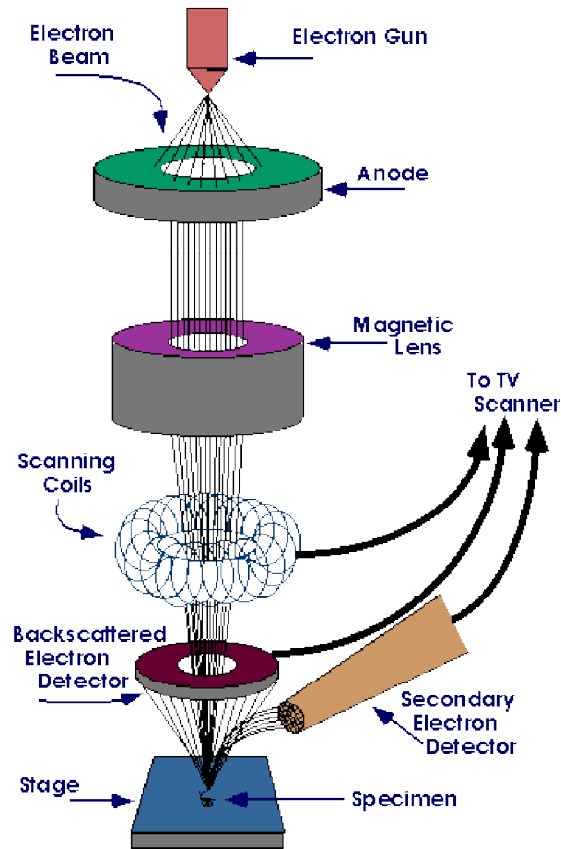
Виготовлення зонда



Скануюча оптична мікроскопія



Скануюча (растрова) електронна мікроскопія



Скануюча електронна мікроскопія (SEM) -аналог оптичної мікроскопії, що працює на відбивання дзеркалення, але має **роздільну здатність** до 1 нм

SEM - різновид електронної мікроскопії, в якій для зондування досліджуваної поверхні використовується **сканування** по ній сфокусованого пучка електронів.

Для **формування** зображення використовується детектування різних сигналів, включаючи вторинні електрони, зворотньо розсіяні електрони, рентгенівське випромінювання.

Ідея

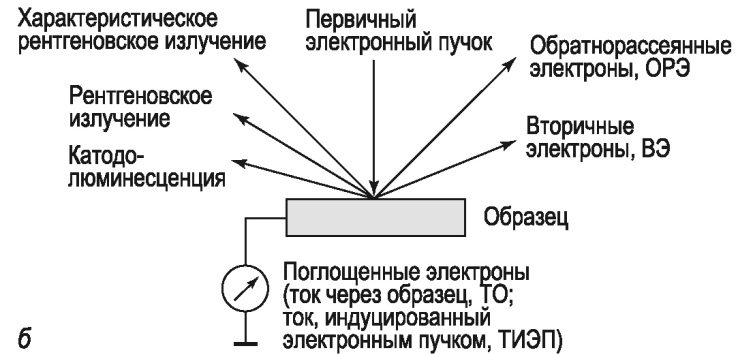
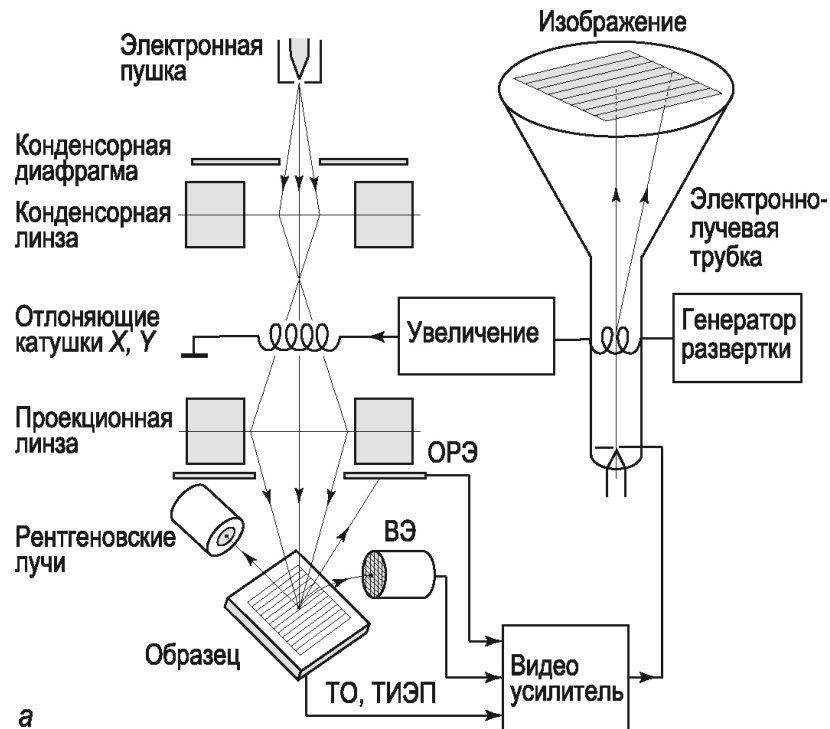
Струм тече через зразок, двомірний розподіл інтенсивності струму сигналу і являє собою зображення поверхні.

Обмеження SEM:

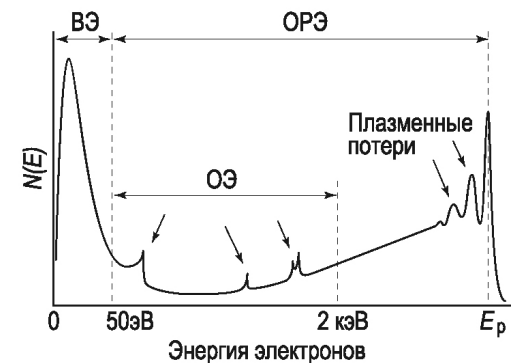
1. використання високого або середнього вакууму (інакше електрони не долетять до зразка),
2. проблема збудження вторинних електронів, які накопичуються на поверхні і спотворюють зображення, особливо в діелектриках.

(**розв'язок** - на поверхню наносять металеві покриття)

Скануюча електронна мікроскопія



б

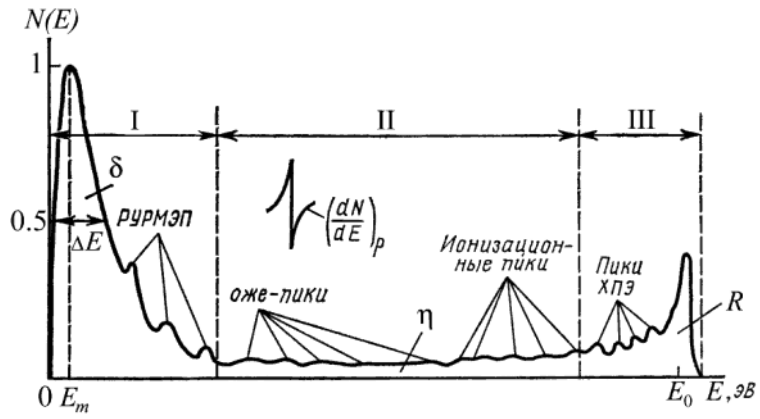


в

Пучок електронів з первинною енергією 1-10 кеВ фокусується системою лінз в пляму діаметром 1-10 нм на поверхні досліджуваного зразка.

Сфокусований пучок сканується по поверхні за допомогою системи котушок синхронно з електронним пучком в відеотрубці, яка використовується в якості дисплея.

Обидва електронних пучка керуються одним і тим же генератором сканування, тому збільшення дорівнює відношенню розмірів дисплея і сканованої області на поверхні зразка.

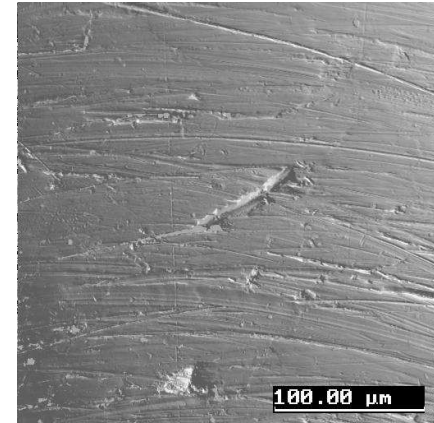
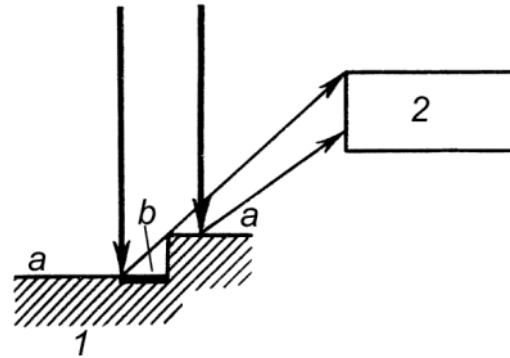


Спектр вторичных электронов

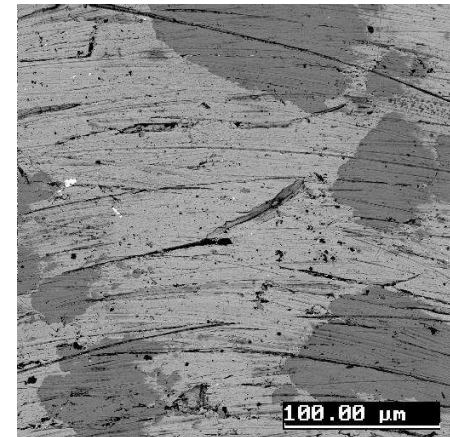
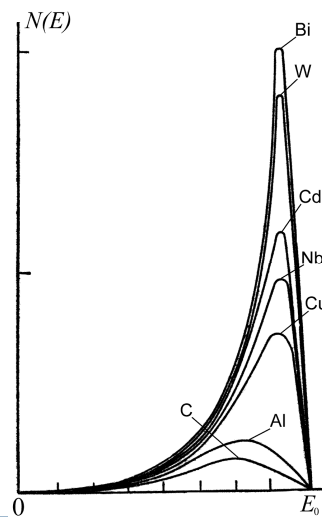


характеристичний рентген

Растровый электронный микроскоп

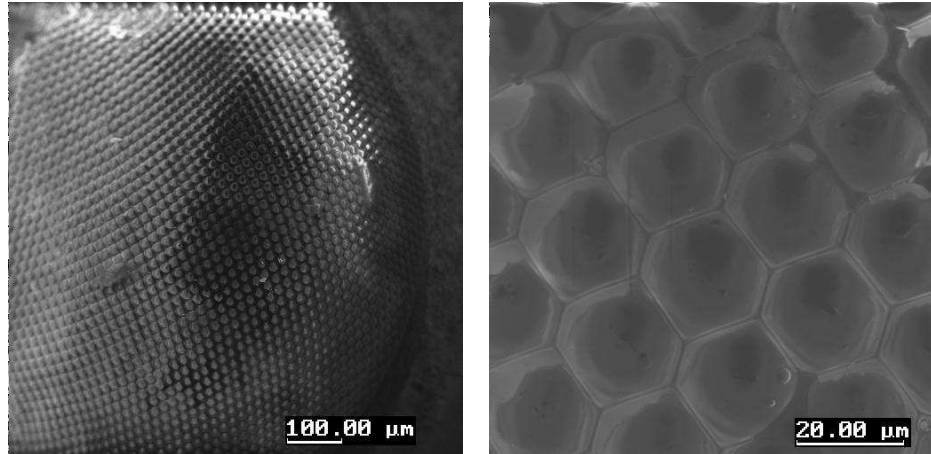


Пружно-відбиті електрони. (Топографічний контраст)



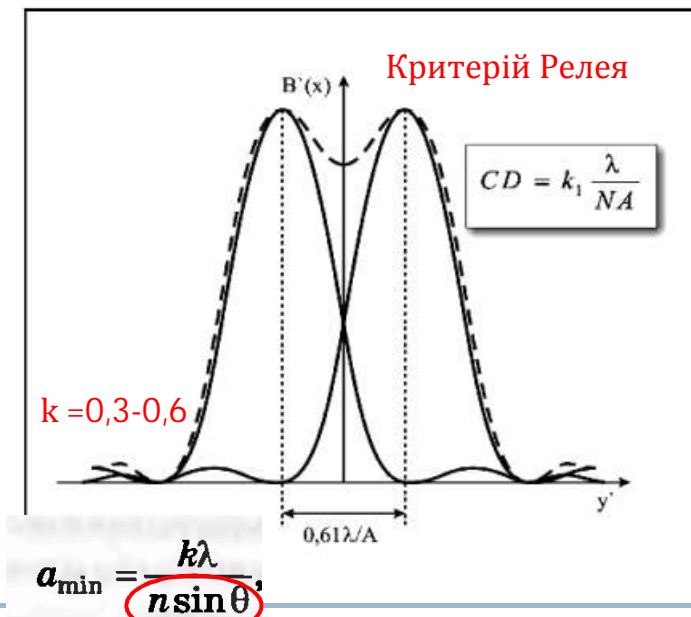
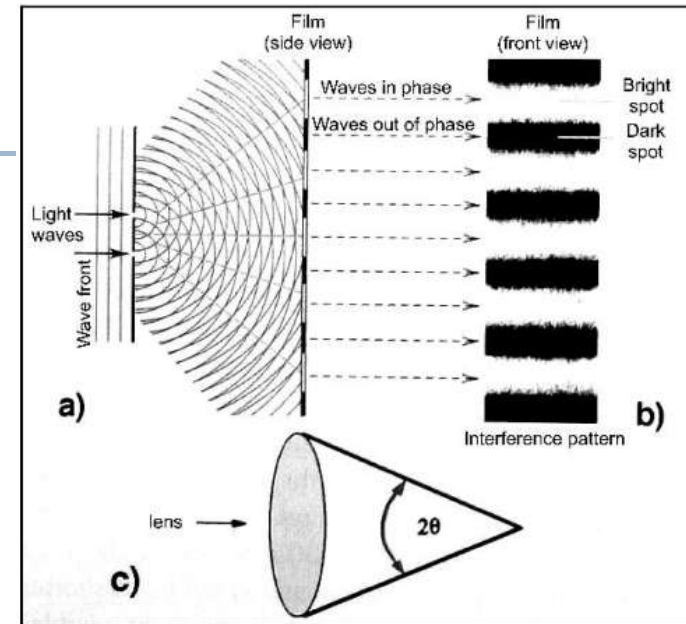
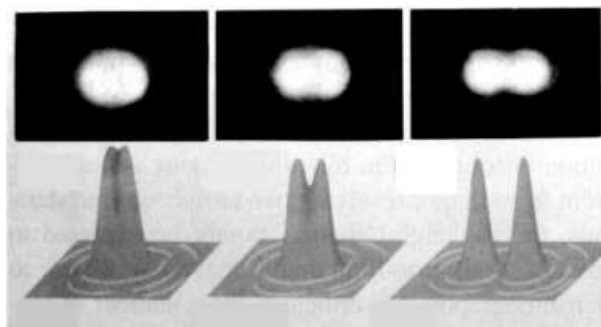
Пружно-відбиті електрони. (Елементний контраст)

Растровий електронний мікроскоп



Око мухи

Роздільна здатність – число точок на одиниці довжини



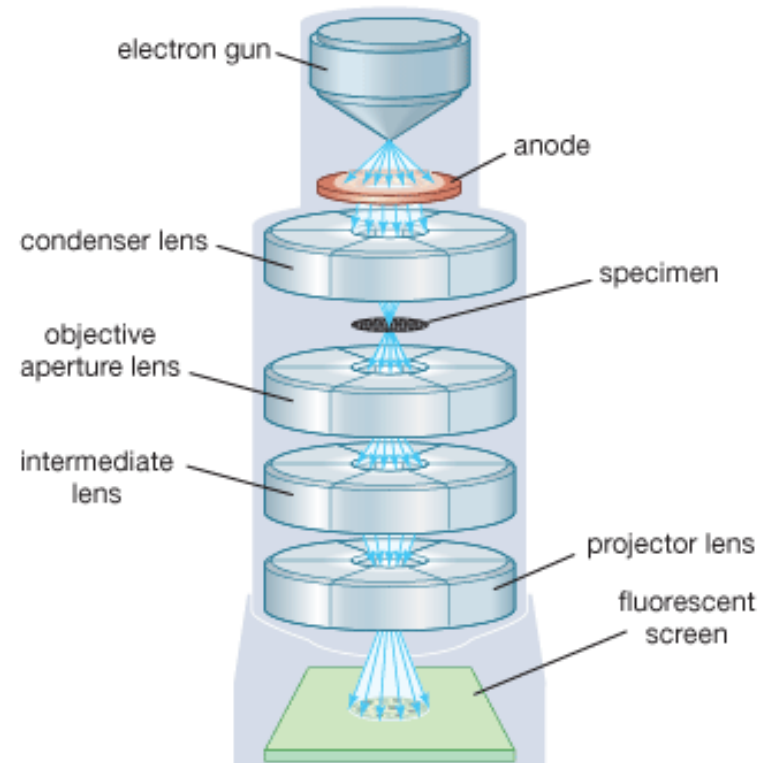
Числова апертура

Просвічуюча електронна мікроскопія

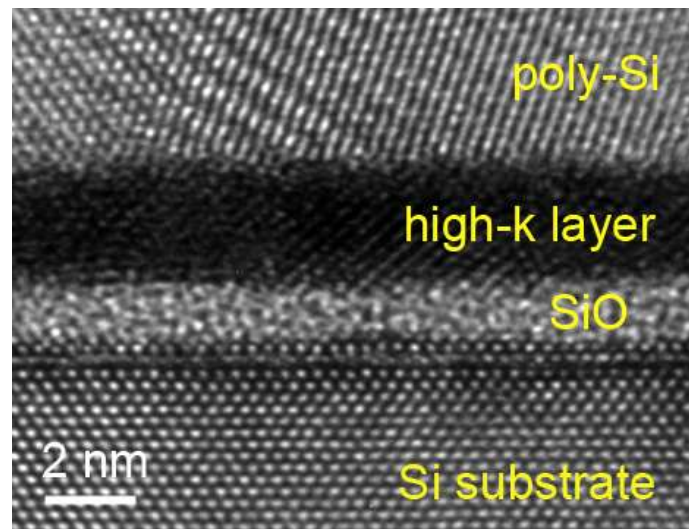
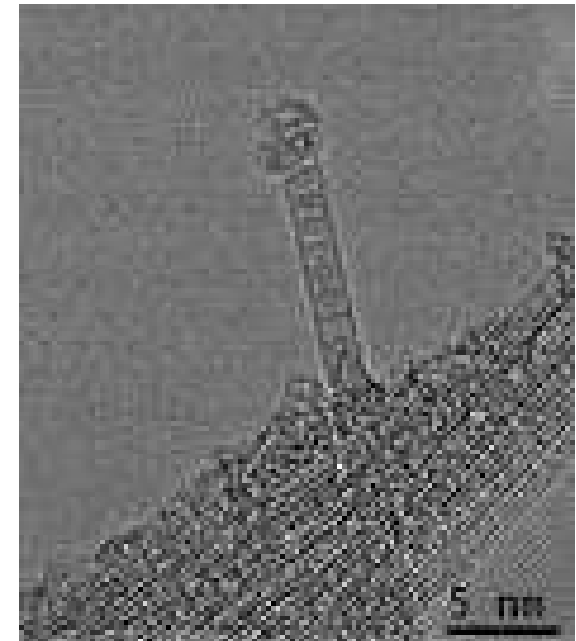
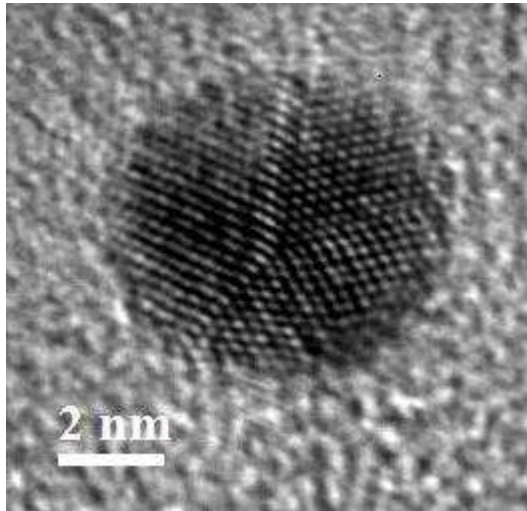
ПЕМ - різновид мікроскопії, в якій для отримання збільшеного зображення або дифракційної картини використовуються електрони, що пройшли через зразок.

Для вивчення матеріалів методом ПЕМ потрібні зразки товщиною менше 100-200 нм. Чим більше товщина зразка, тим більшою має бути прискорює напруга пучка електронів.

ПЕМ може бути використаний для візуалізації атомних площин з роздільною здатністю 0,2 нм.
Різновид ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія високої роздільної здатності



Просвічуюча електронна мікроскопія

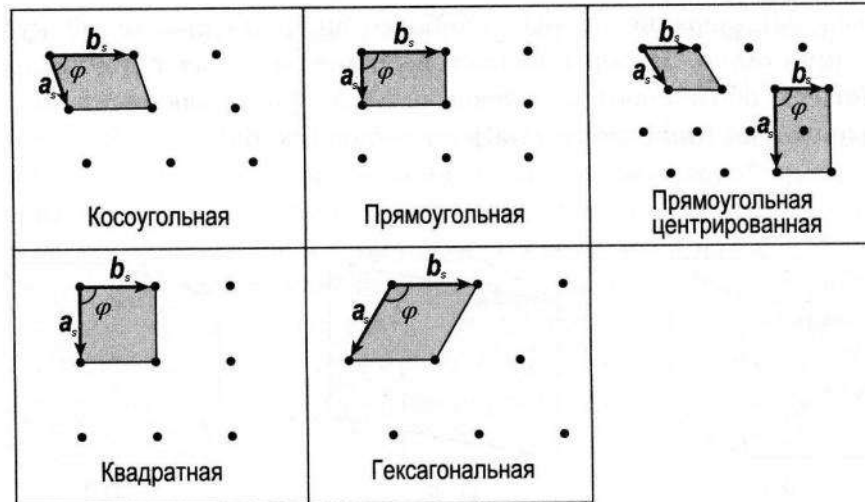


Елементи кристалографії

Двомірна кристалічна ґратка

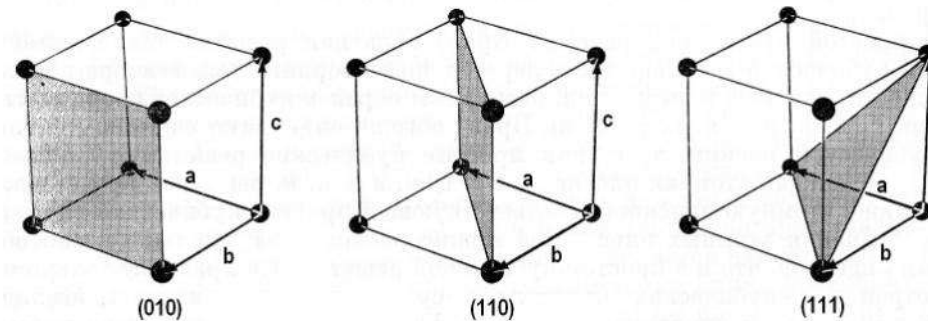
Вектор трансляції

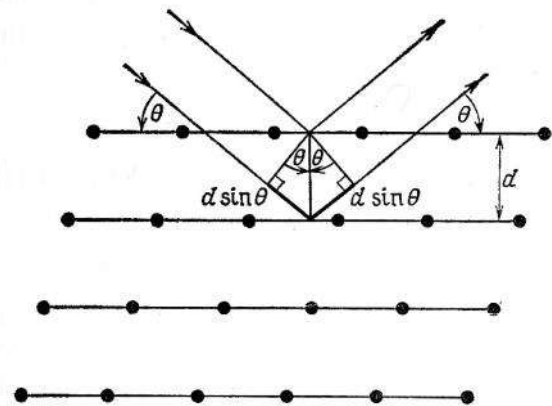
$$\vec{R}_s = \alpha \vec{a}_s + \beta \vec{b}_s$$



Тримірна ґратка

Индексы Миллера

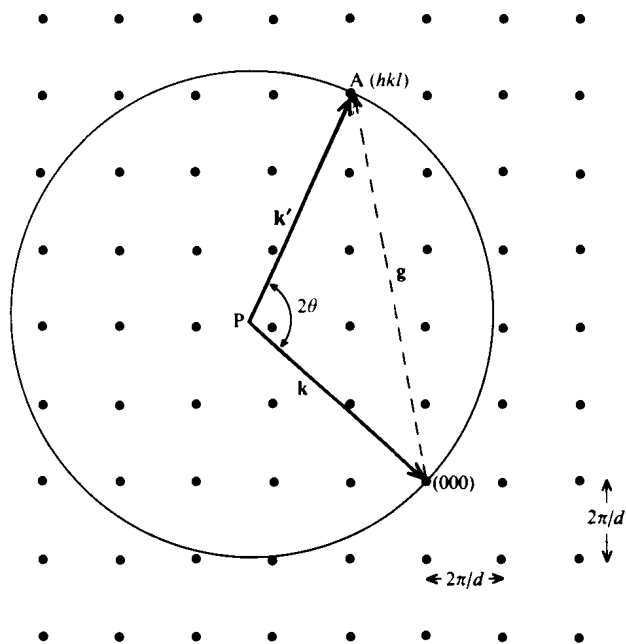




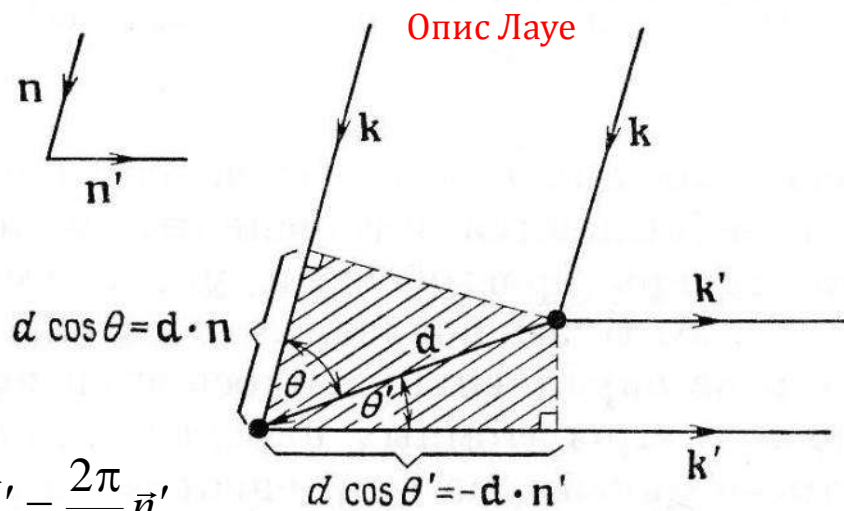
Дифракція на тримірній ґратці

Умова дифракції Бреґа-Вульфа

$$m\lambda = 2d \sin \theta$$



Сфера Евальда



Опис Лауе

$$\vec{k}' = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}'$$

$$d \cos \theta' + d \cos \theta = \vec{d}\vec{n}' - \vec{d}\vec{n} = \vec{d}(\vec{n}' - \vec{n})$$

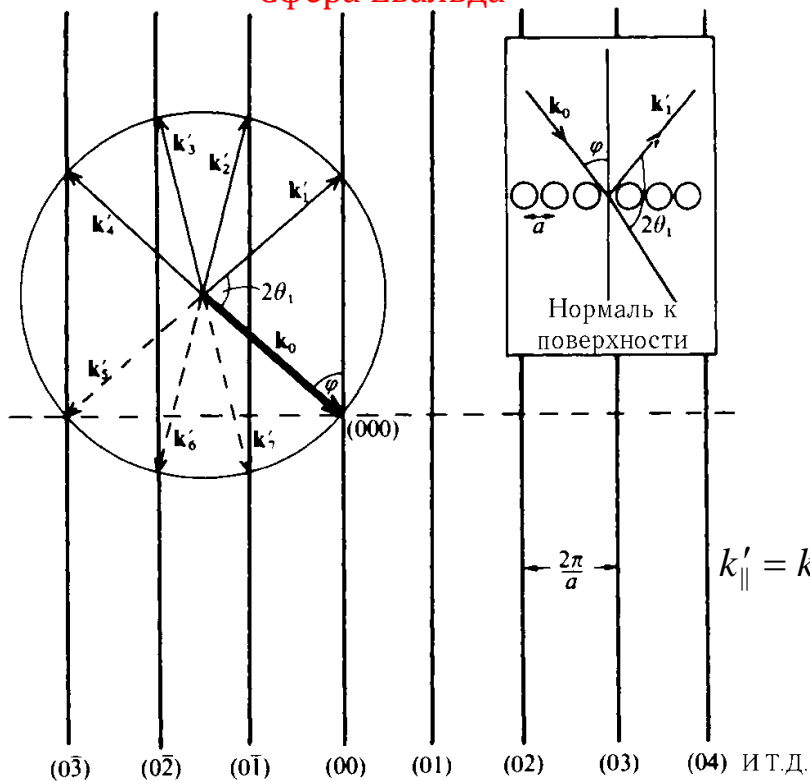
$$\vec{d}(\vec{n}' - \vec{n}) = m\lambda \quad \vec{R}(\vec{k}' - \vec{k}) = 2\pi m$$

$$\vec{k}' - \vec{k} = \vec{g}_{hkl}$$

Закон збереження імпульса при пружному розсіюванні

Дифракція на двомірній ґратці

Сфера Евальда



$$\vec{k}'_{\parallel} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{g}_{hk}$$

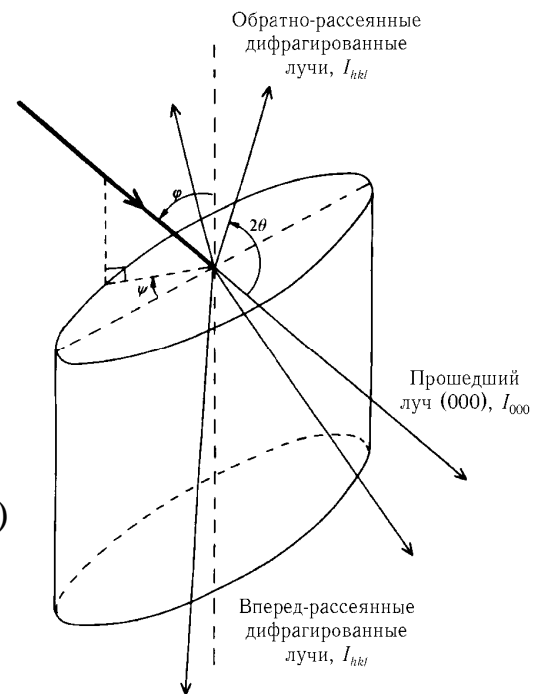
$$k'^2 = k^2$$

$$g_{hk} = \sqrt{h^2 + k^2}$$

$$\vec{g}_{hk} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$$

$$k_{\parallel} = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \varphi$$

$$k'_{\parallel} = k \sin(\pi - \varphi - 2\theta) = \frac{2\pi}{\lambda} \sin(2\theta + \varphi)$$



$$\frac{2\pi}{\lambda} \sin(2\theta + \varphi) = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \varphi + \frac{2\pi}{d} \sqrt{h^2 + k^2}$$

Міжатомна відстань

$$d = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2}}{\sin(2\theta + \varphi) - \sin \varphi}$$

Дифракція рентгенівських променів як метод вивчення твёрдого тіла

З усіх структурних методів метод порошкової рентгенографії є найбільш простим і широко використовується при вивченні різних твердофазних систем в хімії, фізиці, матеріалознавстві

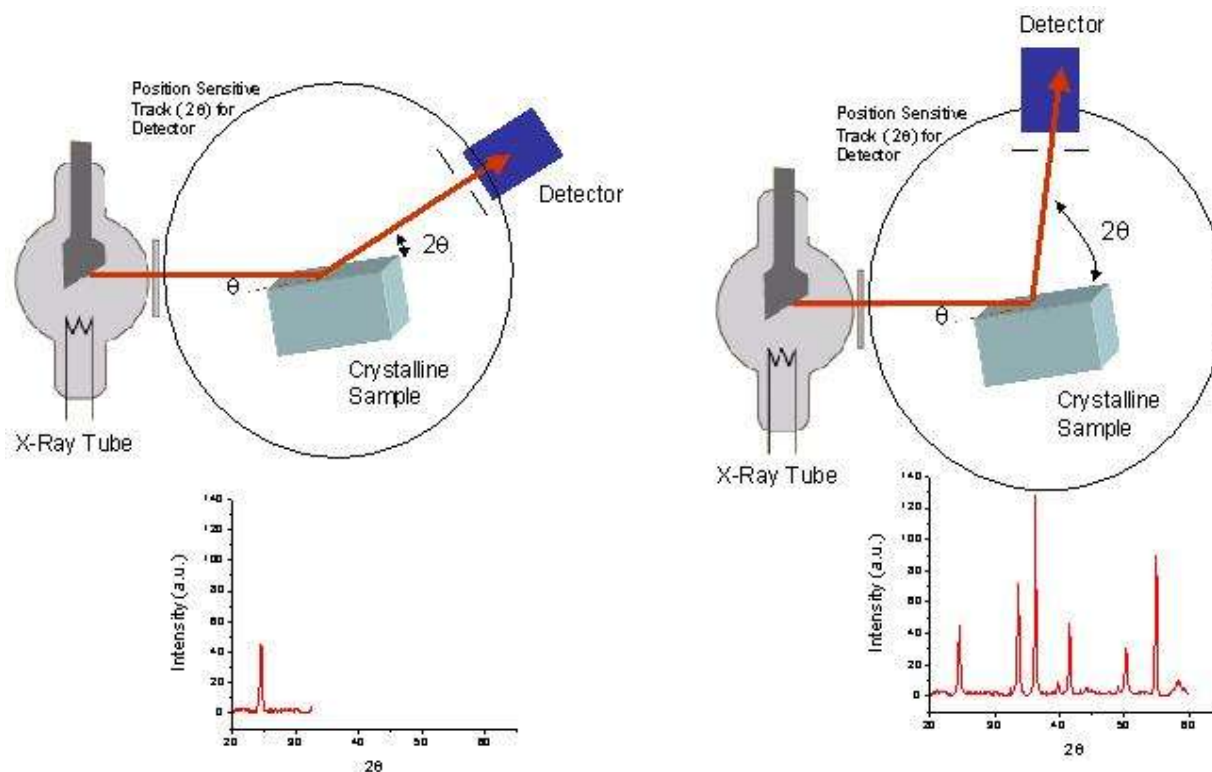


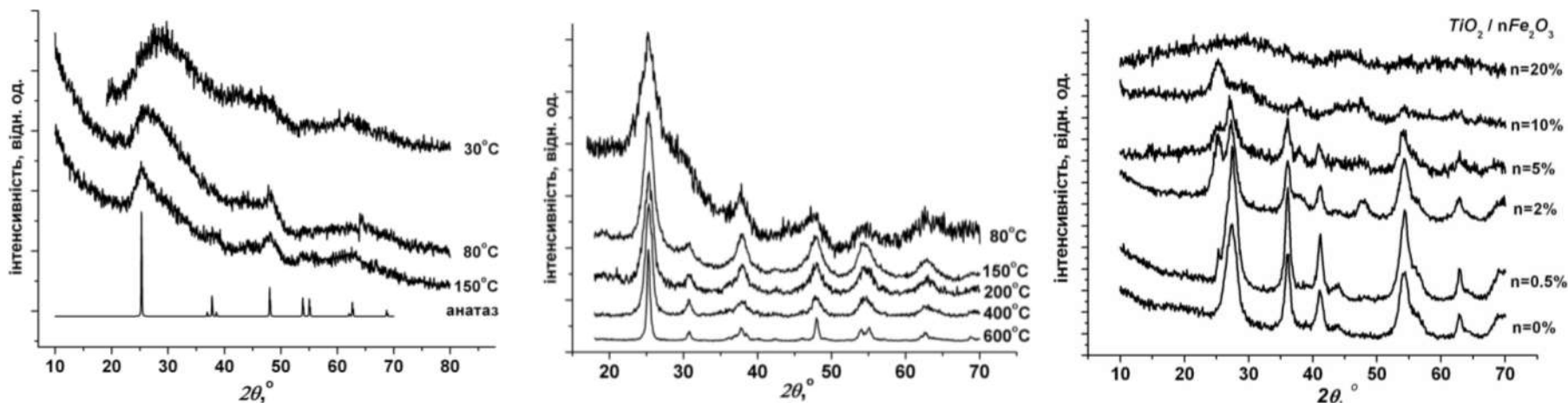
Схема методу порошкової рентгенівської дифракції.

Дифракція рентгенівських променів як метод вивчення поверхні

Аналіз рентгенівських дифрактограм дозволяє отримати інформацію про структуру та фізико-хімічних характеристиках речовини - фазовий аналіз матеріалу

Порівнюючи отриману дифрактограму з літературними даними можна визначити:

- якісний та кількісний склад суміші фаз;
- визначити або уточнити кристалічну структуру речовини (тип симетрії, параметр комірки, базис);
- характеристики мікроструктури (розмір блоків когерентного розсіювання, величина напруг між блоками).



Нанокристалічні матеріали характеризуються сильним розширенням піків рентгенівської дифракції

Дифракція рентгенівських променів як метод вивчення мікроструктури

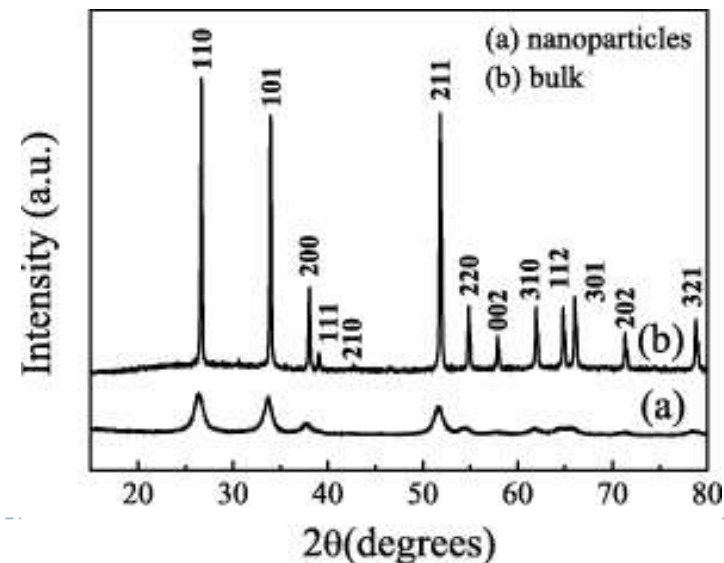
Аналізуючи ширину дифракційної лінії можна оцінити **розмір частинок** (розмір областей когерентного розсіювання (ОКР)) і **величини мікронапруг**, що важливо для вивчення наноматералів.

Фізичне уширення розширення лінії β пов'язане з розміром ОКР у напрямку, перпендикулярному площині з індексами hkl визначається формулою Шеррера-Селякова:

$$L_{hkl} = \frac{n\lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}$$

де L -розмір ОКР, λ -довжина хвилі випромінювання, θ - кут розсіювання, β - фізичне уширення лінії на дифрактограмах в радіанах, n -коефіцієнт, близький до 1.

Формула дозволяє оцінити розміри ОКР **в межах 2 - 200 нм**, в різних кристалографічних напрямках (використовуючи лінії з різними індексами).



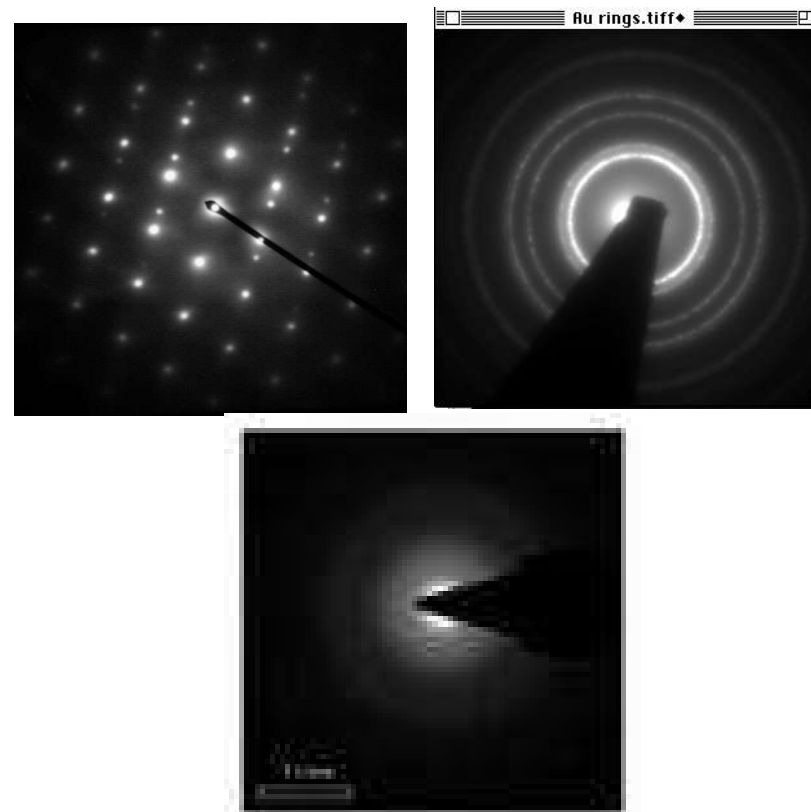
Дифракція електронів

Метод використовується як додатковий варіант аналізу при електронній мікроскопії.

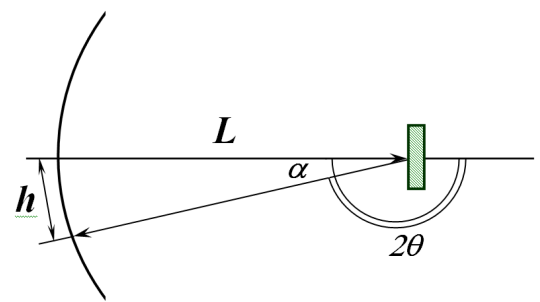
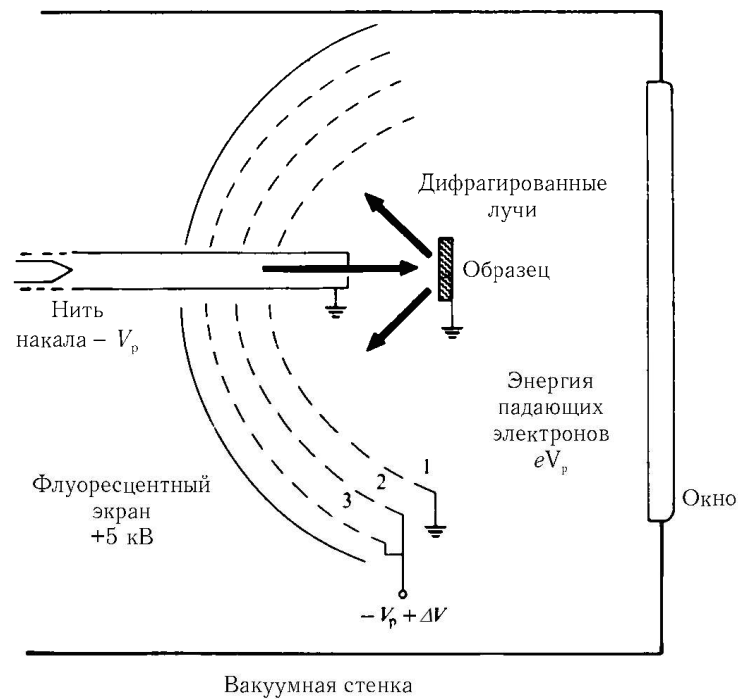
Аналізується не пряме зображення, а дифракційна картина, що виникає навколо зразка і проектується на екран.

Метод є аналогом методу Лауе в рентгенівській дифракції і може бути використаний для аналізу симетрії кристалічної решітки, визначення параметрів кристалічної решітки і структурних дефектів.

Переваги електронної дифракції (порівняно з рентгеноструктурним аналізом) - дифракційні рефлекси НЕ розширюються аж до розмірів кристалітів 2-3 нм, що дозволяє досліджувати структуру малих кристалів.



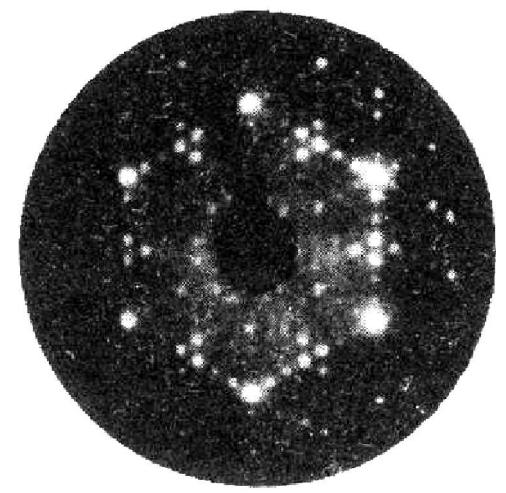
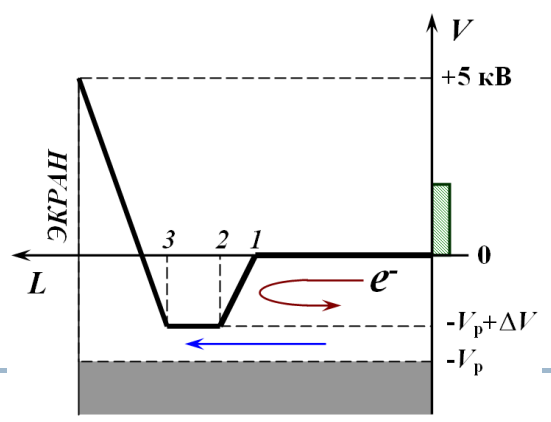
Дифракція повільних електронів



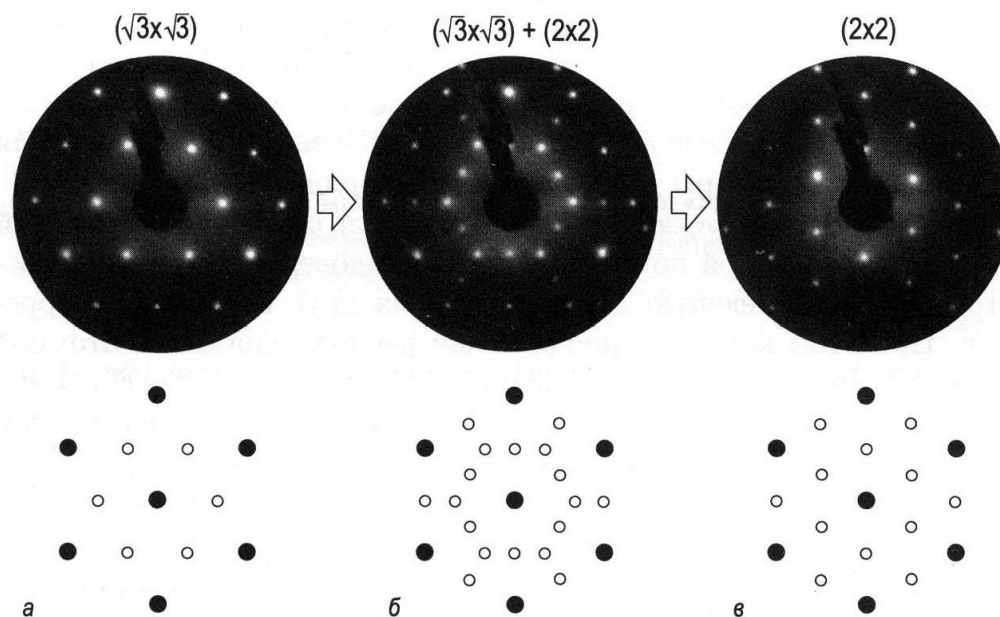
$$\sin 2\theta = h / L$$

$$d = m\lambda L / h$$

$$m = \sqrt{h^2 + k^2}$$



Дифракція повільних електронів як метод дослідження поверхні



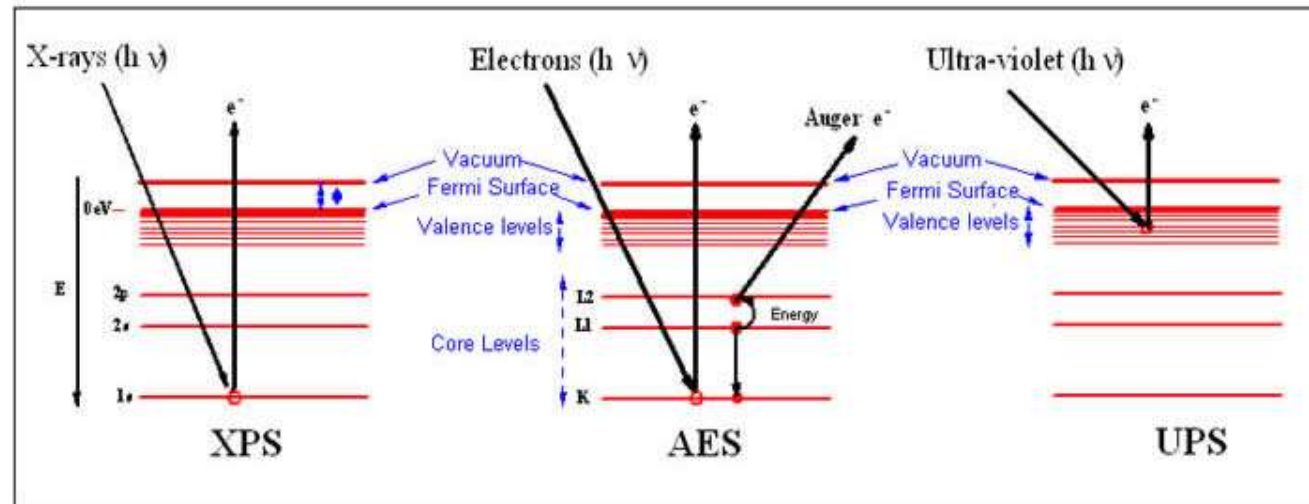
При адсорбції In на поверхні Si (111) при кімнатній температурі атоми In утворюють поверхневу структуру $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$, яка при збільшенні ступеня покриття переходить у структуру 2×2 .

На проміжній стадії осадження обидві структури співіснують, що проявляється в дифракційній картині

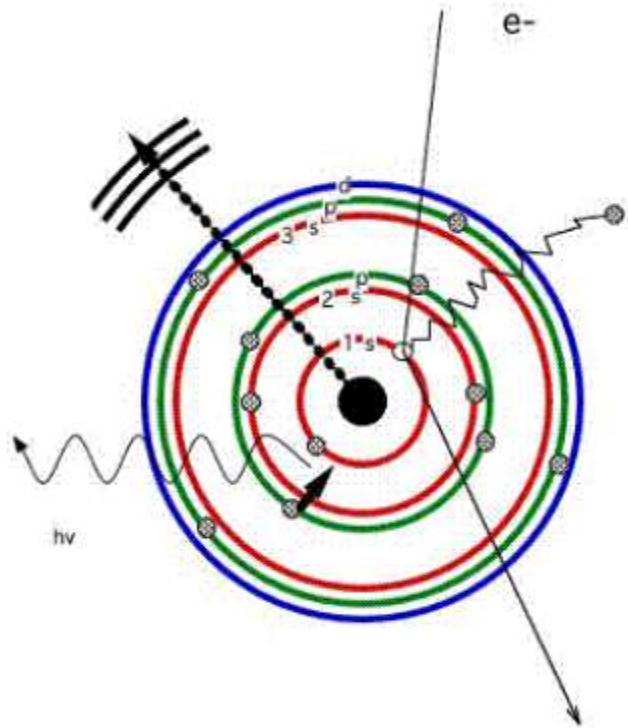
Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Для аналізу хімічного складу нанооб'єктів і поверхні речовин можна використовувати метод **рентгенівської фотоелектронної спектроскопії** (РФЕС, електронної спектроскопії для хімічного аналізу, ЕСХА), базований на фотоэффекті - емісії фотоелектронів при опромінюванні поверхні зразка рентгенівським випромінюванням.

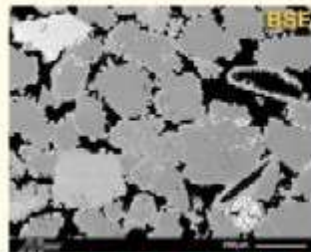
Фотоелектрони, що залишають зразок, випромінюються атомами різного типу і з різних електронних оболонок



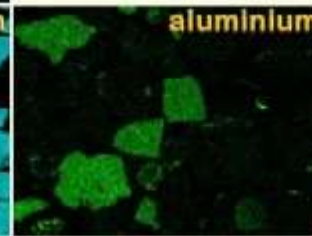
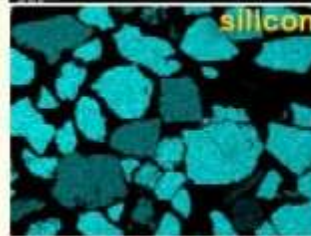
Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія



Процеси збудження фотоелектронів і рентгенівського випромінювання, на яких базуються спектроскопія втрат енергії електронів і рентгенівська енергодисперсійна спектроскопія, використовуються для елементного мікроаналізу в електронній мікроскопії.



карти розподілу різних елементів по поверхні зразка, отримані методом РФЕС.



Література

1. Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. - М.: Наука, 2006, - 490 с.
2. Трушин Ю.В. Физическое материаловедение. — СПб.: Наука, 2000, 286 с.
3. Диденко А.П., Лигачёв А.Е., Куракин И.Б. Воздействие пучков заряженных частиц на поверхность металлов и сплавов. М., «Энергоатомиздат», 1987, 184 с..
4. Пичугин В.Ф. Материаловедение поверхности и тонких плёнок. Томск: Издательство «Ветер», 2007.-140 с.
5. Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии. М., «Высшая школа», 1984, 320 с.
6. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980. – 486 с.
7. Лифшиц В.Г., Репинский С.М. Процессы на поверхности твердых тел. – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2003. – 700 с.
8. Э.Зенгуил "Физика поверхности". М., Мир, 1990.– 536 с.
9. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. М.: Химия, 1988, 285с.
10. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия. М.: Химия-2000, 315с.
11. Писаренко А.П., Поспелова С.А., Яковлев А.Г. Курс коллоидной Химии.-М.: Высшая школа, 1964, 241с.
12. Киреев В.А., Краткий курс физической химии. М.: Химия, 1970, 638с.
13. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. - М: Мир, 1989. - 564 с.
14. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. - М.: Мир, 1987. - 600 с.
15. Еловиков С.С. Электронная спектроскопия поверхности и тонких пленок: Учеб. пособие. - М.: Изд-во МГУ, 1992. - 94 с.
16. Эмиссионная электроника: Метод. указания к лаборат. работам / Сост. Паршин А.С. - Красноярск: САА, 1994. - 38 с.
17. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры /Под ред. Л. Ченга, К. Плога. Ц М.: Мир, 1989. - 584 с.
18. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. - М: Мир, 1989. - 344 с.

